

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Σ 40

PCT/JPC0/00328

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 10 MAR 2000

24.01.00  
WIP

Σ 900 / 328

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 1月22日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第013843号

出 願 人

Applicant(s):

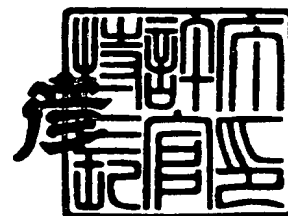
ソニー株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3009543

【書類名】 特許願

【整理番号】 9800918902

【提出日】 平成11年 1月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00  
H01L 21/20

【発明の名称】 成膜方法及びその装置

【請求項の数】 44

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 貝瀬 喜久夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 山中 英雄

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9707812  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 成膜方法及びその装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させる成膜方法。

【請求項 2】 グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加し、前記堆積種又はその前駆体を前記基体の側へ指向させる、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 3】 前記直流電圧を 1 k V 以下とする、請求項 2 に記載した成膜方法。

【請求項 4】 グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧を印加する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 5】 前記直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧を 1 k V 以下とする、請求項 4 に記載した成膜方法。

【請求項 6】 前記交流電圧を高周波電圧又は低周波電圧とする、請求項 4 に記載した成膜方法。

【請求項 7】 前記高周波電圧の周波数を 1 ~ 1 0 0 M H z、前記低周波電圧の周波数を 1 M H z 以下とする、請求項 6 に記載した成膜方法。

【請求項 8】 前記基体と前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 9】 前記原料ガスを導出するガス供給口を前記電極に形成する、請求項 8 に記載した成膜方法。

【請求項 1 0】 前記基体と原料ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 1】 前記触媒体又は前記電界印加用の電極をコイル状、メッシュ状又は多孔板状に形成する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 2】 前記堆積種又はその前駆体に帯電防止用の荷電粒子を照射する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 3】 前記荷電粒子として電子ビームを使用する、請求項 1 2 に記載した成膜方法。

【請求項 1 4】 前記所定の膜の気相成長後に、前記基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間に電圧を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって前記成膜室内をクリーニングする、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 5】 前記気相成長を減圧又は常圧下で行なう、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 6】 前記触媒体を 8 0 0 ~ 2 0 0 0 ℃ の範囲であってその融点未満の温度に加熱し、この加熱された触媒体により前記原料ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記堆積種又はその前駆体を原料種として、室温 ~ 5 5 0 ℃ に加熱した基板上に熱 C V D 法によって薄膜を堆積させる、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 1 7】 前記触媒体をそれ自体の抵抗加熱によって加熱する、請求項 1 6 に記載した成膜方法。

【請求項 1 8】 前記原料ガスとして、下記の ( a ) ~ ( o ) のいずれかを使用する、請求項 1 に記載した成膜方法。

( a ) 水素化ケイ素又はその誘導体

( b ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物

( c ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第 3 族又は第 5 族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

( d ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第 3 族又は第 5 族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

( e ) アルミニウム化合物ガス

( f ) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

( g ) インジウム化合物ガス

( h ) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物

( i ) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス

(j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物

(k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物

(l) 銅化合物ガス

(m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物

(n) 炭化水素又はその誘導体

(o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【請求項 19】 多結晶シリコン、単結晶シリコン、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、高融点金属、シリサイド、窒化及び／又は酸化チタン、銅、アルミニウム-シリコン又はアルミニウム-シリコン-銅からなる薄膜を気相成長させる、請求項 18 に記載した成膜方法。

【請求項 20】 タングステン、酸化トリウムを含有するタングステン、モリブテン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の材料によって、前記触媒体を形成する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 21】 前記原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素ガス雰囲気中で加熱処理する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 22】 シリコン半導体、シリコン半導体集積回路装置、化合物半導体、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル (PDP)、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCD エリア／リニアセンサ装置、MOS センサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成する、請求項 1 に記載した成膜方法。

【請求項 23】 原料ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体を支持するサセプタとを有する成膜装置。



【請求項 2 4】 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下の直流電圧を印加する電源を有している、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 2 5】 前記直流電圧が 1 k V 以下である、請求項 2 4 に記載した成膜装置。

【請求項 2 6】 前記電界印加手段が、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧を印加する電源を有している、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 2 7】 前記直流電圧に交流電圧を重畳させた電圧が 1 k V 以下である、請求項 2 6 に記載した成膜装置。

【請求項 2 8】 前記交流電圧が高周波電圧又は低周波電圧である、請求項 2 6 に記載した成膜装置。

【請求項 2 9】 前記高周波電圧の周波数が 1 ～ 1 0 0 M H z、前記低周波電圧の周波数が 1 M H z 以下である、請求項 2 8 に記載した成膜装置。

【請求項 3 0】 前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体が設置される、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 1】 前記原料ガスを導出するガス供給口が前記電極に形成されている、請求項 3 0 に記載した成膜装置。

【請求項 3 2】 前記サセプタと前記原料ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とが設置されている、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 3】 前記触媒体又は前記電界印加用の電極がコイル状、メッシュ状又は多孔板状に形成されている、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 4】 前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されている、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 5】 前記荷電粒子照射手段が電子ビーム照射手段からなっている、請求項 3 4 に記載した成膜装置。

【請求項 3 6】 所定の電極間に電圧を印加して成膜室内をクリーニングするためのプラズマ放電形成手段が設けられている、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 7】 前記成膜が減圧又は常圧下で行なわれる、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 8】 前記触媒体が 8 0 0 ~ 2 0 0 0 ℃ の範囲であってその融点未満の温度に加熱され、この加熱された触媒体により前記原料ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した堆積種又はその前駆体を原料種として、室温 ~ 5 5 0 ℃ に加熱した基板上に熱 C V D 法によって薄膜が堆積される、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 3 9】 前記触媒体がそれ自体の抵抗加熱によって加熱される、請求項 3 8 に記載した成膜装置。

【請求項 4 0】 前記原料ガスとして、下記の ( a ) ~ ( o ) のいずれかが使用される、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

( a ) 水素化ケイ素又はその誘導体

( b ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物

( c ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第 3 族又は第 5 族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

( d ) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第 3 族又は第 5 族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

( e ) アルミニウム化合物ガス

( f ) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

( g ) インジウム化合物ガス

( h ) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物

( i ) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス

( j ) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物

( k ) チタンの塩化物と、窒素及び / 又は酸素を含有するガスとの混合物

( l ) 銅化合物ガス

( m ) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素

又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物

(n) 炭化水素又はその誘導体

(o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【請求項 4 1】 多結晶シリコン、単結晶シリコン、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、高融点金属、シリサイド、窒化及び／又は酸化チタン、銅、アルミニウム－シリコン又はアルミニウム－シリコン－銅からなる薄膜が気相成長される、請求項 4 0 に記載した成膜装置。

【請求項 4 2】 タングステン、酸化トリウムを含有するタングステン、モリブテン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の材料によって、前記触媒体が形成されている、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 4 3】 前記原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素ガス雰囲気中で加熱処理するように構成された、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【請求項 4 4】 シリコン半導体、シリコン半導体集積回路装置、化合物半導体、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル（PDP）、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCD エリア／リニアセンサ装置、MOS センサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成するのに用いられる、請求項 2 3 に記載した成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多結晶シリコンなどの所定の膜を気相成長させる成膜方法及びその装置に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、基板上に形成した多結晶シリコン層をソース、ドレイン及びチャンネル領域に用いた MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transis

tor)である例えばT F T (薄膜トランジスタ)を構成するに際し、上記多結晶シリコン層の化学的気相成長法(C V D : Chemical vapor deposition )が採用されている。

【 0 0 0 3 】

こうした多結晶シリコン層などを通常のC V Dにより成膜する場合、気相中で原料ガスの分解で生成された堆積種(反応種)が基板に到達し、基板上で反応を起こすことにより、膜生成が行なわれたり、あるいは基板表面のごく近くの領域で反応し、基板上に堆積する。しかしながら、膜生成が行なわれたり、あるいは膜がエピタキシャル成長するためには、反応種が基板表面で泳動(マイグレーション)することが不可欠である。

【 0 0 0 4 】

C V D法として知られているプラズマC V D法では、このマイグレーション又は堆積種の運動エネルギーをコントロールするために、高周波電界の作用下、プラズマポテンシャル制御を利用したり、又は低周波バイアス電界を印加する2周波法を用いている。また、イオンクラスタービーム(I C B)法では、加速電圧をコントロールしている。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの成膜方法はいずれも問題点を有しており、まず、プラズマC V D法の場合は、プラズマを使用することから、次の如き欠点を有している。

【 0 0 0 6 】

(1) プラズマ電界の不均一性、ゆらぎ、プラズマ誘起電荷等による基板上の電界不均一性が生じ、これらによってトランジスタへのダメージ、ショート等(ゲート酸化膜などのチャージアップ又は放電破壊、配線間の放電など)が発生することがある。この現象は、特に、プラズマのオン/オフ時に発生し易い傾向にある。

(2) プラズマからの発光による紫外線損傷の可能性がある。

(3) 大面積でのプラズマ放電が難しく、定在波の発生もあり、均一性が得に

くい。

(4) 装置が複雑でかつ高価であり、メンテナンスが繁雑である。

【0007】

また、ICB法も、加速電極の開口を通してクラスティオンを基板上へ導いて衝突させるため、均一性が得られ難く、大面積の成膜（大型基板への成膜）も困難である。

【0008】

一方、特開昭63-40314号公報に示された触媒CVD法は、ガラス基板のような絶縁基板上に、多結晶シリコン、窒化シリコン膜等を低温で形成し得る優れたCVD法として注目を集めている。

【0009】

触媒CVD法によれば、例えばシランガスを加熱された金属触媒体と接触させて触媒的に分解し、高エネルギーをもつシリコン原子又は原子の集団を形成し、これを基板上に堆積させるので、通常の熱CVD法における堆積可能温度より低い低温の領域で、しかもプラズマを用いることなしにシリコン膜を大面積に堆積させることができる。

【0010】

このような触媒CVD法は、基板温度、触媒体温度、真空度（原料ガス流量）等の比較的少数のパラメーターで成膜をコントロールしている。これは、簡便な方法であることの証明であるが、特に堆積種の運動量を気体分子運動論でしかコントロールし得ない。つまり、マイグレーション又は堆積種の運動エネルギーは真空中の熱エネルギーのみである。また、もっぱら熱エネルギーに依存しているために、低温化する上で制約があり、耐熱性が低い例えばプラスチックフィルム基板の使用が難しく、基板材質の選択の自由度にも限度がある。しかも、堆積種の運動量のコントロールが不十分であるために、特にアスペクト比の大きいビアホール（配線間の接続用の貫通孔）に対する接続用金属の埋め込みや、段差上のステップカバレッジが不十分となり易い。

【0011】

そこで、本発明の目的は、上記の触媒CVD法の特長を生かしながら、堆積種

(イオン、ラジカルなどの反応種)の運動エネルギーを十二分にコントロールして、基板にダメージを与えることなしに、生成膜の基板との密着性向上、生成膜密度の向上、生成速度の向上、生成膜平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基板温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等を可能とし、高品質膜を形成できる成膜方法と、この方法に用いる成膜装置を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、原料ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させる成膜方法に係るものである。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、原料ガス供給手段と、触媒体と、この触媒体の加熱手段と、グロー放電開始電圧以下の電界を印加する電界印加手段と、成膜されるべき基体を支持するサセプタとを有する成膜装置も提供するものである。

【 0 0 1 4 】

本発明の成膜方法及びその装置によれば、従来の触媒 C V D 法の如く原料ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体を基体上に堆積させるに際し、グロー放電開始電圧以下(即ち、パッシェンの法則によるプラズマ発生電圧以下)の電界を作用させて運動エネルギーを与えているので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【 0 0 1 5 】

(1) 堆積種又はその前駆体に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による加速電圧を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従って、従来の触媒 C V D 法に比べて、触媒体で生成された堆積種(イオン、ラジカル等の反応種)の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又

は平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が実現する。

（２）プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

（３）触媒体で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、原料ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

（４）プラズマＣＶＤ法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。この場合、減圧下又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。

（５）常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

（６）基体温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基体温度を更に低温化でき、従って大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。

#### 【００１６】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の成膜方法及びその装置においては、前記電界として、グロー放電開始電圧以下の直流電圧（即ち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば１ｋＶ以下、数１０Ｖ以上）を印加し、前記堆積種又はその前駆体を前記基体の側へ指向させることが望ましい。

#### 【００１７】

そして、前記電界として、グロー放電開始電圧以下であって直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧（即ち、パッシェンの法則により決まるプラズマ発生電圧以下、例えば１ｋＶ以下、数１０Ｖ以上）を印加すると、直流電圧に重ねさせた交流電圧により微妙な電界変化での運動エネルギーを反応種（イオン、ラジカル等

）に与えることができるため、上記した作用効果に加えて、複雑な形状を有する基体表面（凹凸段差や高アスペクト比のビアホール等）にステップカバレッジが良く、均一で密着性及び密度の高い膜を形成できる。

【0018】

この場合、前記交流電圧を高周波電圧又は低周波電圧としてよいが、高周波電圧の周波数を1～100MHz、低周波電圧の周波数を1MHz以下とするのがよい。

【0019】

本発明の成膜方法及びその装置においては、前記基体又は前記サセプタと前記電界印加用の電極との間に前記触媒体を設置することができる。この場合、前記原料ガスを導出するガス供給口を前記対向電極に形成するのがよい。

【0020】

また、前記基体又は前記サセプタと前記原料ガス供給手段との間に前記触媒体と前記電界印加用の電極とを設置してよい。

【0021】

前記触媒体又は前記電界印加用の電極はコイル状、メッシュ状又は多孔板状に形成してよく、またガス流に沿って複数個又は複数枚配設してよい。これによってガス流を効果的に形成しつつ、触媒体とガスとの接触面積を増大させ、触媒反応を十分に生ぜしめることができる。

【0022】

また、成膜時又は成膜中に前記触媒体の触媒作用で原料ガス中にイオンが発生し、これにより基体がチャージアップして膜又はデバイスの性能を劣化させることがある。これを防止するために、前記堆積種又はその前駆体に荷電粒子（電子ビーム又はプロトンなど、特に電子ビーム）を照射してイオンを中和することが望ましい。即ち、前記サセプタの近傍に荷電粒子照射手段が設置されているのがよい。

【0023】

そして、前記所定の膜の気相成長後に、前記基体を成膜室外に取り出し、所定の電極間（例えば前記のサセプタと対向電極との間）に電圧を印加してプラズマ



放電を生じさせ、これによって前記成膜室内をクリーニングすること（反応ガスは $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  など）によって、気相成長時に成膜室内の内壁面や各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜室外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がない。また、前記触媒体も同時にクリーニングできるが、成膜室外へ取り出して別途クリーニングしてもよい。

## 【 0 0 2 4 】

本発明に基づく触媒 CVD 法による上記の気相成長は、具体的には、前記触媒体を  $800 \sim 2000^\circ\text{C}$  の範囲であってその融点未満の温度に加熱し（例えば触媒体に通電してそれ自体の抵抗加熱によって加熱し）、この加熱された触媒体により前記原料ガスの少なくとも一部を触媒反応又は熱分解反応させて生成した前記堆積種又はその前駆体を原料種として、室温  $\sim 550^\circ\text{C}$  に加熱した基板上に熱 CVD 法によって薄膜を堆積させるものである。

## 【 0 0 2 5 】

ここで、触媒体の加熱温度が  $800^\circ\text{C}$  未満であると、原料ガスの触媒反応又は熱分解反応が不十分となって堆積速度が低下し易く、また  $2000^\circ\text{C}$  を超えると触媒体の構成材料が堆積膜中に混入して膜の電気的特性を阻害し、膜質低下を生じ、また、触媒体の融点以上の加熱は、その形態安定性が失われるので、回避するのがよい。触媒体の加熱温度は、その構成材料の融点未満であって  $1100^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$  であるのが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

また、基板温度は、室温  $\sim 550^\circ\text{C}$  が好ましく、より好ましくは  $150 \sim 500^\circ\text{C}$  とすれば、効率的で高品質の成膜を行なえる。基板温度が  $550^\circ\text{C}$  を超えると、例えばアモルファスシリコン等の非晶質半導体を成膜するときには、水素等が放散され、膜の電気的欠陥が増大する傾向があり、また集積回路用のパッシベーション膜を成膜するときには、熱の影響によって不純物のドーピング濃度分布が変化し易くなる。

## 【 0 0 2 7 】

通常の熱 CVD 法では、基板温度を約  $600 \sim 900^\circ\text{C}$  とする必要があるが、

本発明に基づく成膜では、プラズマや光励起を必要とせずに、上記のような低温での熱CVDが可能となることが極めて有利である。本発明に基づく触媒CVD時の基板温度が上記したように低いため、基板、例えばガラス基板として、歪点が470～670℃と低いガラスを用いることができる。これは、安価で、薄板化が容易であり、大型化(1m<sup>2</sup>以上)が可能であり、また長尺ロール化されたガラス板を作製できる。例えば、長尺ロール化ガラス板上に、上記手法を用いて、薄膜を連続して又は非連続に作製することができる。

【0028】

本発明による気相成長に使用する前記原料ガスは、下記の(a)～(o)のいずれかであってよい。

(a) 水素化ケイ素又はその誘導体

(b) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスとの混合物

(c) 水素化ケイ素又はその誘導体と、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(d) 水素化ケイ素又はその誘導体と、水素、酸素、窒素、ゲルマニウム、炭素又はスズを含有するガスと、周期表第3族又は第5族元素からなる不純物を含有するガスとの混合物

(e) アルミニウム化合物ガス

(f) アルミニウム化合物ガスと、水素又は酸素を含有するガスとの混合物

(g) インジウム化合物ガス

(h) インジウム化合物ガスと、酸素を含有するガスとの混合物

(i) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガス

(j) 高融点金属のフッ化物ガス、塩化物ガス又は有機化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体との混合物

(k) チタンの塩化物と、窒素及び／又は酸素を含有するガスとの混合物

(l) 銅化合物ガス

(m) アルミニウム化合物ガスと、水素又は水素化合物ガスと、水素化ケイ素又はその誘導体及び／又は銅化合物ガスとの混合物

(n) 炭化水素又はその誘導体

(o) 炭化水素又はその誘導体と水素ガスとの混合物

【0029】

上記の如き原料ガスを使用することによって、多結晶シリコン、単結晶シリコン、酸化シリコン、不純物含有の酸化シリコン、窒化シリコン、酸化窒化シリコン、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム、高融点金属、シリサイド、窒化及び／又は酸化チタン、銅、アルミニウム－シリコン又はアルミニウム－シリコン－銅からなる薄膜を気相成長させることができる。

【0030】

また、タングステン、酸化トリウムを含有するタングステン、モリブテン、白金、パラジウム、バナジウム、シリコン、アルミナ、金属を付着したセラミックス、及び炭化ケイ素からなる群より選ばれた少なくとも1種の材料によって、前記触媒体を形成することができる。

【0031】

そして、前記原料ガスを供給する前に、前記触媒体を水素ガス雰囲気中で加熱処理することが望ましい。これは、原料ガスの供給前に触媒体を加熱すると、触媒体の構成材料が放出され、これが成膜された膜中に混入することがあるが、触媒体を水素ガス雰囲気中で加熱することによってそのような混入を解消することができる。従って、成膜室内を水素ガスで充たした状態で触媒体を加熱し、次いで水素ガスをキャリアガスとして原料ガスを供給することがよい。

【0032】

本発明は、シリコン半導体、シリコン半導体集積回路装置、化合物半導体、化合物半導体集積回路装置、炭化ケイ素半導体、炭化ケイ素半導体集積回路装置、液晶表示装置、エレクトロルミネセンス表示装置、プラズマディスプレイパネル(PDP)、発光ポリマー表示装置、発光ダイオード表示装置、CCDエリア／リニアセンサ装置、MOSセンサ装置又は太陽電池装置用の薄膜を形成するのに好適である。

【0033】

次に、本発明を好ましい実施の形態について更に詳細に説明する。

【0034】

# 第1の実施の形態

図1～図10について、本発明の第1の実施の形態を説明する。

【0035】

## <DCバイアス触媒CVD法とその装置>

本実施の形態では、触媒CVD法に基づいて、シランガス等の原料ガスを加熱されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下の直流電圧（パッシェンの法則で決まる1kV以下の直流電圧）を印加し、前記堆積種又はその前駆体を基板の側へ指向させる。以下、本実施の形態によるCVD法をDCバイアス触媒CVD法と称する。

【0036】

このDCバイアス触媒CVD法は、図1～図3に示す如き成膜装置を用いて実施される。

【0037】

この成膜装置（DCバイアス触媒CVD装置）によれば、水素化ケイ素（例えばモノシラン）等の原料ガス40（及び必要に応じて $B_2H_6$ や $PH_3$ などのドーピングガスも含む。）は供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して成膜室44へ導入される。成膜室44の内部には、ガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐熱性の良い（望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の）シャワーヘッド42と、コイル状のタングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45と成膜室44との間には磁気シール52が施されている。また、成膜室44は前工程を行なう前室53に後続され、ターボ分子ポンプ54等でバルブ55を介して排気される。

【0038】

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線51等の加熱手段で加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、タン

グステンの場合は約 1 6 0 0 ~ 1 7 0 0 °C) に加熱されて活性化される。触媒体 4 6 の両端子は直流又は交流の触媒体電源 4 8 に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド 4 2 は加速電極として、導管 4 1 を介して可変の直流電源 (1 k V 以下、例えば 5 0 0 V) 4 9 の正極側に接続され、サセプタ 4 5 (従って、基板 1) との間に 1 k V 以下の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

## 【 0 0 3 9 】

この DC バイアス触媒 C V D 法を実施するには、まず、成膜室 4 4 内の雰囲気窒素から水素に換気 (約 1 5 ~ 2 0 分) してから約 2 0 0 ~ 8 0 0 °C に昇温すると共に、図 1 に示す状態から、図 2 に示すように、シャッター 4 7 を開け、シランガス等の原料ガス 4 0 をシャワーヘッド 4 2 の供給口から導入し、8 0 0 ~ 2 0 0 0 °C (例えば約 1 6 5 0 °C) に加熱されたタングステン等の触媒体 4 6 に接触させる。

## 【 0 0 4 0 】

原料ガス 4 0 の少なくとも一部は触媒体 4 6 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカルの集団 (即ち、堆積種又はその前駆体) を形成する。こうして生成したイオン、ラジカル等の堆積種 5 0 (又はその前駆体) にグロー放電開始電圧 (約 1 k V) 以下、例えば 5 0 0 V の直流電源 4 9 による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させて、室温 ~ 5 5 0 °C (例えば 4 0 0 °C) に保持された基板 1 上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

## 【 0 0 4 1 】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種 (イオン、ラジカル等) に対し、触媒体 4 6 の触媒作用とその熱エネルギーに直流電界による加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、原料ガスを効率良く反応種に変えて、直流電界により基板 1 上に均一に熱 C V D で堆積することができる。この堆積種 5 6 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、緻密でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜を形成できる。

## 【0042】

従って、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVDは、従来の触媒CVDのコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、真空度（原料ガス流量）、原料ガス種類等と比べ、独立した任意の直流電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特徴である。このため、生成膜の基板との密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が得られる。しかも、触媒体46で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を直流電界で独立してコントロールし、効率良く基板上に堆積できるので、原料ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

## 【0043】

また、基板温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、原料ガス供給用のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。

## 【0044】

また、勿論のことであるが、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られると共に、プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

## 【0045】

この場合、減圧下（例えば $10^{-3}$ ～数Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウンが可能である。

## 【0046】

減圧タイプの場合は、直流電圧は真空度（原料ガス流量）や原料ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、原料ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

## 【0047】

上記のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、多孔板状もよい。）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば2～3段）として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着することがない。

## 【0048】

更に、本実施の形態において、上記のDCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示すように、基板1を成膜室44外に取り出し、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等の反応ガス57を導入し（真空度は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ ）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。この場合のプラズマ発生電圧は1kV以上、例えば10kVとする。

## 【0049】

即ち、気相成長時に成膜室44内の内壁面やサセプタ45、シャワーヘッド42、シャッター47、更には触媒体46等の各構成部材に付着した異物をエッチング除去することができる。これは、気相成長を行なう成膜装置をそのまま用いて実現することができるので、成膜室44外へ構成部材を取り出してクリーニングする必要がない。なお、触媒体46も同時にクリーニングできる（但し、触媒体電源48はオフとする。）が、成膜室44外へ取り出して別途クリーニングし

てもよい。

【0050】

# <MOSTFTの製造>

次に、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVD法を用いたMOSTFTの製造例を示す。

【0051】

図1～図3に示した成膜装置を用い、まず、図5の(1)に示すように、石英ガラス、結晶化ガラスなどの絶縁基板1（歪点約470～1400℃、更には470～670℃、厚さ50ミクロン～数mm）の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法（基板温度は室温～550℃、例えば400℃、真空度は $10^{-1}$ ～ $10^{-3}$ Torr、例えば $10^{-2}$ Torr）によって、多結晶シリコン膜7を数 $\mu\text{m}$ ～0.005 $\mu\text{m}$ （例えば0.1 $\mu\text{m}$ ）の厚みに成長させる。

【0052】

この場合、成膜室44内の雰囲気を窒素から水素に換気（約15～20分）してから成膜室44内の真空度を $10^{-1}$ ～ $10^{-3}$ Torrとし、例えば200SCCMの流量で水素化ケイ素（例えばモノシラン）ガス40（及び必要に応じて $\text{B}_2\text{H}_6$ や、 $\text{PH}_3$ などのドーピングガスも含む。）を供給導管41からシャワーヘッド42の供給口43を通して導入する。

【0053】

基板1は、サセプタ45内のヒーター線51で室温～550℃（例えば400℃）に加熱し、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、例えばタングステン線を約1650℃）に加熱して活性化する。更にシャッター47を開け、原料ガス40を加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させる。

【0054】

原料ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカルの集団（即ち、堆積種又はその前駆体）を形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の堆積種50（又はその前駆体）にグロー放電開始電圧（約1



kV) 以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温～550℃（例えば400℃）に保持された基板1上に多結晶シリコン膜7を気相成長させる。

【0055】

こうして、厚さが例えば0.1μm程度の多結晶シリコン膜7を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は降温させ、水素を窒素に換気し、基板1を取出す。

【0056】

そして次に、多結晶シリコン層7をチャンネル領域とするMOSトランジスタ(TFT)の作製を行なう。

【0057】

即ち、図5の(2)に示すように、例えば、熱酸化処理(950℃)、又は酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜7の表面に厚さ例えば350Åのゲート酸化膜8を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜8を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、酸素ガス流量は20～200SCCM、モノシランガス流量は20SCCMとしてよい。

【0058】

次いで、図5の(3)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト9でマスクし、P型不純物イオン(例えばB<sup>+</sup>)10を例えば30kVで $2.7 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7の導電型をP型化した多結晶シリコン層11とする。

【0059】

次いで、図5の(4)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ用のチャンネル領域の不純物濃度制御のために、今度はNチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト12でマスクし、N型不純物イオン(例えばP<sup>+</sup>)13を例えば50kVで $1 \times 10^{11} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量で打込み、多結晶シリコン膜7のP型を補償した多結晶シリコン層14とする。

## 【0060】

次いで、図6の(5)に示すように、ゲート電極材料としてのリンドーブド多結晶シリコン膜15を例えば2~20SCCMの $\text{PH}_3$ 及び20SCCMのモノシランガスの供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法(基板温度300~400℃)によって厚さ例えば4000Åに堆積させる。

## 【0061】

次いで、図6の(6)に示すように、フォトレジスト16を所定パターンに形成し、これをマスクにして多結晶シリコン膜15をゲート電極形状にパターンニングし、更に、フォトレジスト16の除去後に図6の(7)に示すように、例えば900℃で60分間、 $\text{O}_2$ 中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜15の表面に酸化膜17を形成する。

## 【0062】

次いで、図6の(8)に示すように、PチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト18でマスクし、N型不純物である例えば $\text{As}^+$ イオン19を例えば70kVで $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量でイオン注入し、950℃で40分間、 $\text{N}_2$ 中でのアニールによって、NチャンネルMOSトランジスタの $\text{N}^+$ 型ソース領域20及びドレイン領域21をそれぞれ形成する。

## 【0063】

次いで、図7の(9)に示すように、NチャンネルMOSトランジスタ部をフォトレジスト22でマスクし、P型不純物である例えば $\text{B}^+$ イオン23を例えば30kVで $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のドーズ量でイオン注入し、900℃で5分間、 $\text{N}_2$ 中でのアニールによって、PチャンネルMOSトランジスタの $\text{P}^+$ 型ソース領域24及びドレイン領域25をそれぞれ形成する。

## 【0064】

次いで、図7の(10)に示すように、全面に上記したと同様のDCバイアス触媒CVD法によって、20~200SCCMの $\text{O}_2$ 、20SCCMの $\text{SiH}_4$ 供給下で $\text{SiO}_2$ 膜26を例えば750℃で500Åの厚みに、20~200SCCMの $\text{NH}_3$ 、20SCCMの $\text{SiH}_4$ 供給下で $\text{SiN}$ 膜27を例えば420℃で2000Åの厚みに積層し、更に、2~20SCCMの $\text{B}_2\text{H}_6$ 、2~20

SCCMの $\text{PH}_3$ 、20~200SCCMの $\text{O}_2$ 、20SCCMの $\text{SiH}_4$ 供給下でボロン及びリンドープドシリケートガラス(BPSG)膜28をリフロー膜として例えば450℃で6000Åの厚みに形成し、このBPSG膜28を例えば900℃で $\text{N}_2$ 中でリフローする。

【0065】

次いで、図7の(11)に示すように、上記の絶縁膜の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150℃で1μmの厚みに堆積し、これをパターンングして、PチャンネルMOSTET及びNチャンネルMOSTETのそれぞれのソース又はドレイン電極29(S又はD)とゲート取出し電極又は配線30(G)を形成し、トップゲート型の各MOSトランジスタを形成する。

【0066】

<LCDの製造>

次に、本実施の形態によるDCバイアス触媒CVD法を用いた液晶表示装置(LCD)の製造例を示す。

【0067】

図1~図3に示した成膜装置を用い、まず、図8の(1)に示すように、画素部及び周辺回路部において、石英ガラス、結晶化ガラスなどの絶縁基板1-(歪点約470~1400℃、更には470~670℃、厚さ50ミクロン~数mm)の一主面に、上述したDCバイアス触媒CVD法(基板温度は室温~550℃、例えば400℃、真空度は $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$ Torr、例えば $10^{-2}$ Torr)によって、多結晶シリコン膜67を数μm~0.005μm(例えば0.1μm)の厚みに成長させる。

【0068】

この場合、成膜室44内の雰囲気窒素を窒素から水素に換気(約15~20分)してから成膜室44内の真空度を $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$ Torrとし、例えば200SCCMの流量で水素化ケイ素(例えばモノシラン)ガス40(及び必要に応じて $\text{B}_2\text{H}_6$ や、 $\text{PH}_3$ などのドーピングガスも含む。)を上述したと同様にして導入する。

【0069】

基板1は上述したと同様にして室温～550℃（例えば400℃）に加熱し、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下（特に800～2000℃、例えばタングステン線を約1650℃）に加熱して活性化する。更にシャッター47を開け、原料ガス40を加熱されたタングステン等の触媒体46に接触させる。

【0070】

原料ガス40の少なくとも一部は触媒体46と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコンイオン、ラジカルの集団（即ち、堆積種又はその前駆体）を形成する。こうして、生成したイオン、ラジカル等の堆積種50（又はその前駆体）にグロー放電開始電圧（約1kV）以下、例えば500Vの直流電源49による直流電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1の側へ指向させて、室温～550℃（例えば400℃）に保持された基板1上に多結晶シリコン膜67を気相成長させる。

【0071】

こうして、厚さが例えば0.1μm程度の多結晶シリコン膜67を堆積させる。この堆積時間は成長させる層厚から求め、また成長終了後は降温させ、水素を窒素に換気し、基板1を取出す。

【0072】

次いで、図8の（2）に示すように、フォトリソトマスクを用いて多結晶シリコン膜67をパターンニングし、各部のトランジスタ活性層を形成する。

【0073】

次いで、図8の（3）に示すように、例えば、熱酸化処理（950℃）、又は酸素ガス及びモノシランガス供給下での上記と同様のDCバイアス触媒CVD法によって多結晶シリコン膜67の表面に厚さ例えば350Åのゲート酸化膜68を形成する。DCバイアス触媒CVD法でゲート酸化膜68を形成する場合、基板温度及び触媒体温度、直流バイアス電圧は上記したものと同様であるが、酸素ガス流量は20～200SCCM、モノシランガス流量は20SCCMとしてよい。

# 【0074】

次いで、トランジスタ活性層 67 のチャンネル領域の不純物濃度制御のために  $B^+$  又は  $P^+$  等の所定の不純物のイオン注入を行なった後、図 8 の (4) に示すように、ゲート電極材料として、例えばアルミニウムをスパッタリングで厚さ例えば 4000 Å に堆積させるか、或いは、リンドーパド多結晶シリコン膜を例えば 2~20 SCCM の  $PH_3$  及び 20 SCCM のモノシランガスの供給下での上記と同様の DC バイアス触媒 CVD 法 (基板温度 300~400℃) によって厚さ例えば 4000 Å に堆積させる。そして、フォトレジストマスクを用いて、ゲート電極材料層をゲート電極 75 の形状にパターニングする。なお、フォトレジストマスクの除去後に、例えば 900℃ で 60 分間、 $O_2$  中での酸化処理でゲート多結晶シリコン膜 75 の表面に酸化膜を形成してよい。

# 【0075】

次いで、図 9 の (5) に示すように、P チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 78 でマスクし、N 型不純物である例えば  $As^+$  (又は  $P^+$ ) イオン 79 を例えば 70 kV で  $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、950℃ で 40 分間、 $N_2$  中でのアニールによって、N チャンネル MOS トランジスタの  $N^+$  型ソース領域 80 及びドレイン領域 81 をそれぞれ形成する。

# 【0076】

次いで、図 9 の (6) に示すように、N チャンネル MOS トランジスタ部をフォトレジスト 82 でマスクし、P 型不純物である例えば  $B^+$  イオン 83 を例えば 30 kV で  $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$  のドーズ量でイオン注入し、900℃ で 5 分間、 $N_2$  中でのアニールによって、P チャンネル MOS トランジスタの  $P^+$  型ソース領域 84 及びドレイン領域 85 をそれぞれ形成する。

# 【0077】

なお、上記の図 9 の (5) 及び (6) に示したフォトレジスト 78、82 はそれぞれ溶解除去するが、これを良好に行なうために、上述した DC バイアス触媒 CVD 装置において CVD を行なう代わりにアッシング用の反応ガス (例えば  $O_2$  又は  $CF_4$ 、 $C_2F_6$  など) を供給し、基板温度約 200℃、触媒体温度約 1

600℃として1kV以下の直流バイアス電界を印加する。これによって生成したラジカル等の反応種によってフォトリジスト表面の不溶物をアッシング除去する。しかる後、フォトリジストを溶媒で処理して完全に溶解除去する。なお、このようなアッシングは、前述した図5～図7のMOSTFTの製造においても同様にこなってよい。

## 【0078】

次いで、図9の(7)に示すように、全面に上記したと同様のDCバイアス触媒CVD法によって、20～200SCCMの $O_2$ 、20SCCMの $SiH_4$ 供給下で $SiO_2$ 膜を例えば750℃で500Åの厚みに、20～200SCCMの $NH_3$ 、20SCCMの $SiH_4$ 供給下で $SiN$ 膜を例えば420℃で2000Åの厚みに積層し、更に、2～20SCCMの $B_2H_6$ 、2～20SCCMの $PH_3$ 、20～200SCCMの $O_2$ 、20SCCMの $SiH_4$ 供給下でボロン及びリンドーパドシリケートガラス(BPSG)膜をリフロー膜として例えば450℃で6000Åの厚みに形成し、このBPSG膜を例えば900℃で $N_2$ 中でリフローする。これらの絶縁膜の積層によって層間絶縁膜86を形成する。なお、このような層間絶縁膜は、上記とは別の通常の方法で形成してもよい。

## 【0079】

次いで、図10の(8)に示すように、上記の絶縁膜86の所定位置にコンタクト窓開けを行い、各コンタクトホールを含む全面にアルミニウムなどの電極材料をスパッタ法等で150℃で1μmの厚みに堆積し、これをパターニングして、画素部のNチャンネルMOSTFTのソース電極87、周辺回路部のPチャンネルMOSTET及びNチャンネルMOSTETのソース電極88、90とドレイン電極89、91をそれぞれ形成する。

## 【0080】

次いで、表面上に $SiO_2$ 等の層間絶縁膜92をCVD法で形成した後、図10の(9)に示すように、画素部において層間絶縁膜92及び86にコンタクトホールを開け、例えばITO(Indium tin oxide:インジウム酸化物にスズをドーパした透明電極材料)を真空蒸着法等で全面に堆積させ、パターニングしてドレイン領域81に接続された透明画素電極93を形成する。こ

うして、透過型のLCDを作製することができる。なお、上記した工程は、反射型のLCDの製造にも同様に適用可能である。

【0081】

## 第2の実施の形態

図11について、本発明の第2の実施の形態を説明する。

【0082】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図11に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン（例えば電子）シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第1の実施の形態による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

【0083】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体46の触媒作用で原料ガス中にイオン等の堆積種又はその前駆体が発生し、これにより基板1がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させることがあるが、例えば上記の電子シャワー100から上記イオン等に電子を照射することによって基板1上のチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板1が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、電子シャワー100の使用は効果的である。

【0084】

## 第3の実施の形態

図12について、本発明の第3の実施の形態を説明する。

【0085】

本実施の形態では、上述した第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図12に示すように、反応種を加速するための電極を基板1と触媒体46との間に配されたメッシュ電極101としていることが特徴的である。

【0086】

即ち、基板1と触媒体46との間に、ガス通過孔101cを有する複数のメッ

シュ電極 101a と 101b とを配し、これらの間に 1 kV 以下の DC 電圧 49 を印加して、上述したと同様に、触媒体 46 による原料ガスの分解で生成した反応種（堆積種）に基板 1 の方向への運動エネルギーを付与している。従って、上述した第 1 の実施の形態と同様の作用効果に加えて、予め設計・加工した加速電極をメッシュ電極 101 として基板 1 と触媒体 46 との間隙内に容易に挿入でき、また、加速電極を加速効率を高める形状に予め加工した後に配設することができる。なお、メッシュ電極 101 とシャワーヘッド 42 は共に、耐熱性の良い（望ましくは触媒体 46 と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質）からなっているのがよい。

【0087】

#### 第 4 の実施の形態

図 1.3 について、本発明の第 4 の実施の形態を説明する。

【0088】

本実施の形態では、上述した第 3 の実施の形態と比べ、加速用の一方のメッシュ電極 101a を触媒体 46 とシャワーヘッド 42 との間隙に、加速用の他方のメッシュ電極 101b を基板 1 と触媒体 46 との間にそれぞれ配置している点が異なっている。

【0089】

従って、本実施例では、上記メッシュ電極 101a と 101b とが触媒体 46 の両側に存在していることから、生成した反応種を基板 1 の方へより指向させ易いものと考えられる。メッシュ電極 101a 及び 101b は、シャワーヘッド 42 と共に、触媒体 46 と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の高耐熱性材料で形成されていることが望ましい。

【0090】

#### 第 5 の実施の形態

図 1.4 について、本発明の第 5 の実施の形態を説明する。

【0091】

本実施の形態では、上述した加速電極 101 の形状を図 1.4 (A) の多孔板状、図 1.4 (B) のメッシュ状とし、ガス流を妨げることなしに効率良く加速作用



を発揮させている。このような形状は、触媒体 4 6 についても同様に適用できるものである。

【0 0 9 2】

#### 第 6 の実施の形態

図 1 5 について、本発明の第 6 の実施の形態を説明する。

【0 0 9 3】

本実施の形態では、上述した第 1 の実施の形態の DC バイアス触媒 CVD 装置を常圧下で操作する場合において、ガス流が基板 1 上の膜に接触しないように、例えばサセプタ 4 5 に通気孔 1 0 2 を形成し、基板 1 の周辺域から排ガス 1 0 3 を上方へ導き、排気口（図示せず）へと流動させている。

【0 0 9 4】

従って、常圧で操作しても、基板 1 上には汚染のない高品質の膜を成膜することができる。また、常圧タイプであることから、装置構成がシンプルとなり、スループットも向上する。

【0 0 9 5】

#### 第 7 の実施の形態

図 1 6 ～図 2 0 について、本発明の第 7 の実施の形態を説明する。

【0 0 9 6】

上述した各実施の形態では、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の上方に配したが、本実施の形態では、図 1 6 に示すように、基板 1 をシャワーヘッド 4 2 の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第 1 の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

【0 0 9 7】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、まず図 1 7 に示すように、回転式のヒータ付きサセプタ 4 5 上に基板 1 を自転式の台 1 0 4 を介して複数枚配置し、サセプタ中心孔内に導管兼回転軸 1 0 5 を有する回転式のシャワーヘッド 4 2 から原料ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6（但し、電源は図示省略：以下、同様）による反応種を DC 電源 4 9 による DC 電界中で基板 1 上に成膜させる。排ガスはサセプタ 4 5 の周囲から下方へ導かれる。

【0 0 9 8】

この例の場合、複数の基板 1 及びシャワーヘッド 4 2 を回転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、成膜の均一性が向上する。

【0 0 9 9】

また、図 1 8 に示す例では、自転式のヒータ 1 0 6 付きサセプタ 4 5 が円錐形のバッファ 1 0 7 の周りで公転する自公転式とし、各サセプタ 4 5 上に基板 1 を固定し、円錐形のベルジャー 1 0 8 上のシャワーヘッド 4 2 から原料ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による反応種を図 1 2 に示した如きメッシュ電極 1 0 1 に印加する DC 電圧によって加速し、基板 1 上に成膜させる。

【0 1 0 0】

この例の場合、円錐形のベルジャー内で複数の基板 1 を自公転させながら反応種を基板方向へ加速して成膜するため、量産性が良い上にガスの分布が一様となり、成膜の均一性が一層向上する。

【0 1 0 1】

図 1 9 は、別の連続式常圧成膜装置の例を示し、搬送ベルト 1 0 9 上に基板 1 を配置し、シャワーヘッド 4 2 から原料ガス 4 0 を供給し、触媒体 4 6 による反応種を図 1 2 に示した如きメッシュ電極 1 0 1 に印加する DC 電圧によって加速し、基板 1 上に成膜させる。排ガス 1 0 3 は基板 1 の上方へ導くので、生成膜への汚染等の問題はない。

【0 1 0 2】

この例の場合、基板 1 を一方向へ搬送しながら反応種を基板方向へ加速し、かつ排ガスを上方へ排出しているので、成膜の量産性が良く、常圧タイプであってもクリーンな膜を形成し易い。

【0 1 0 3】

## 第 8 の実施の形態

図 2 0 について、本発明の第 8 の実施の形態を説明する。

【0 1 0 4】

本実施の形態による成膜装置は、例えば 5 個のチャンバを選択的に用い、順次

成膜が可能であって、各種の膜を積層することによって全体の膜形成（例えば図 7 の（10）に示した如き積層絶縁膜の形成）を行なうものである。基板 1 はセプタ 45 に真空吸着され、ロードステーションのロボット 110 によりロード部 111 に装入されてティスパージョンヘッド 112 により各チャンバーに順次送られ、この間に基板面が下方を向く図 1 の如きフェイスダウンの状態 で成膜が行なわれる。但し、上述した触媒体 46 や加速電極は図示省略している。

【0105】

この例の場合、積層膜の形成に有利であり、また基板 1 の熱源が上方にあるた めに対流効果が少なく、また基板 1 がフェイスダウンのためにパーティクルの付 着も抑制できる。

【0106】

以上の各例に示した常圧 CVD 装置は、エピタキシャル成長装置に比較しては るかに低温で成膜可能であり、腐食性ガスも使用しないため、チャンバ設計は容 易である。

【0107】

第 9 の実施の形態

図 21 ～ 図 22 について、本発明の第 9 の実施の形態を説明する。

【0108】

<RF/DC バイアス触媒 CVD 法とその装置>

本実施の形態では、触媒 CVD 法に基づいて、シランガス等の原料ガスを加熱 されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はそ の前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、 絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向 電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に高周波電圧を重ねさせ た電圧（パッシェンの法則で決まる 1 kV 以下の電圧）を印加し、前記堆積種又 はその前駆体を基板の側へ指向させると共に、微妙な電界変化での運動エネルギ ーを与える。以下、本実施の形態による CVD 法を RF/DC バイアス触媒 CVD 法と称する。

## 【0109】

このRF/DCバイアス触媒CVD法は、図21～図22に示す如き成膜装置を用いて実施される。

## 【0110】

この成膜装置(RF/DCバイアス触媒CVD装置)によれば、図21～図23で述べたと同様に、水素化ケイ素(例えばモノシラン)等の原料ガス40(及び必要に応じて $B_2H_6$ や $PH_3$ などのドーピングガスも含む。)は供給導管41からシャワーヘッド42の供給口を通して成膜室44へ導入される。成膜室44の内部には、ガラス等の基板1を支持するためのサセプタ45と、耐熱性の良い(望ましくは触媒体46と同じか或いはそれ以上の融点を有する材質の)シャワーヘッド42と、コイル状のタングステン等の触媒体46と、更には開閉可能なシャッター47とがそれぞれ配されている。なお、サセプタ45と成膜室44との間には磁気シールが施されている。また、成膜室44は前工程を行なう前室に後続され、ターボ分子ポンプ等でバルブを介して排気される。

## 【0111】

そして、基板1はサセプタ45内のヒーター線等の加熱手段で室温～550℃(例えば400℃)に加熱され、また触媒体46は例えば抵抗線として融点以下(特に800～2000℃、タングステンの場合は約1600～1700℃)に加熱されて活性化される。触媒体46の両端子は直流又は交流の触媒体電源48に接続され、この電源からの通電により所定温度に加熱される。また、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41からロウパス(高周波)フィルタ113を介して可変の直流電源(1kV以下、例えば500V)49の正極側に接続され、また整合回路114を介して高周波電源115(100～200V及び1～100MHz、例えば150V、13.56MHz)に接続され、サセプタ45(従って、基板1)との間に1kV以下の高周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

## 【0112】

このRF/DCバイアス触媒CVD法を実施するには、まず、成膜室44内の雰囲気窒素を窒素から水素に換気(約15～20分)してから約200～800℃に

昇温すると共に、図 2 1 に示す状態から、図 2 2 に示すように、シャッター 4 7 を開け、シランガス等の原料ガス 4 0 をシャワーヘッド 4 2 の供給口から導入し、800～2000℃（例えば約 1650℃）に加熱されたタングステン等の触媒体 4 6 に接触させる。

【0 1 1 3】

原料ガス 4 0 の少なくとも一部は触媒体 4 6 と接触して触媒的に分解し、触媒分解反応または熱分解反応によって、高エネルギーをもつシリコン等のイオン、ラジカルの集団（即ち、堆積種又はその前駆体）を形成する。こうして生成したイオン、ラジカル等の堆積種 5 0（又はその前駆体）にグロー放電開始電圧（約 1 k V）以下、例えば 500 V の直流電源 4 9 の直流電圧に 100～200 V、13.56 MHz の高周波電源 1 1 5 の高周波電圧が重畳された R F / D C バイアス電界を作用させて微妙な電界変化での運動エネルギーを与え、基板 1 の側へ指向させると共に、成膜時の拡散を活発にし、室温～550℃（例えば 400℃）に保持された基板 1 上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させる。

【0 1 1 4】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種（イオン、ラジカル等）に対し、触媒体 4 6 の触媒作用とその熱エネルギーに（直流＋高周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、原料ガスを効率良く反応種に変えて、（直流＋高周波）電界により基板 1 上に均一に熱 C V D で堆積することができる。この堆積種 5 6 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、複雑な形状を有する基板表面（超 L S I（大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のビアホール等）に、緻密（高密度）でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜（多結晶シリコン膜や、アルミニウム配線、窒化シリコンなどの絶縁膜等）を密着性良く形成できる。

【0 1 1 5】

従って、本実施の形態による R F / D C バイアス触媒 C V D は、従来の触媒 C V D のコントロールファクタである基板温度、触媒体温度、真空度（原料ガス流量）、原料ガス種類等に比べ、独立した任意の（直流＋高周波）電界で薄膜生成をコントロールすることを追加するのが特長である。このため、生成膜の基板と

の密着性をはじめ、生成膜密度、生成膜均一性又は平滑性、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジを向上させ、基板温度を一層低温化し、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜（例えばバルクに近い物性のシリコン膜や金属膜）が得られる。しかも、触媒体46で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を（直流＋高周波）電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、原料ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

## 【0116】

また、基板温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基板温度を上記のように更に低温化でき、大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。しかも、上記した反応種の加速のための電極として、原料ガス供給用のシャワーヘッド42を兼用できるので、構造が簡略となる。

## 【0117】

また、勿論のことであるが、プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られると共に、プラズマCVD法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

## 【0118】

この場合、減圧下（例えば $10^{-3}$ ～数Torr）又は常圧下で操作を行なえるが、減圧タイプよりも常圧タイプの方がよりシンプルで安価な装置が実現する。そして、常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。この場合も、減圧タイプよりも常圧タイプの方がスループットが大であり、生産性が高く、コストダウン可能である。

## 【0119】

減圧タイプの場合は、（直流＋高周波）電圧は真空度（原料ガス流量）や原料ガス種類等によって左右されるが、いずれにしても、グロー放電開始電圧以下の任意の電圧に調整する必要がある。常圧タイプの場合は、放電はしないが、原料ガス及び反応種の流れが膜厚及び膜質に悪影響を及ぼさないように、基板上に排

ガス流が接しないように排気を調整することが望ましい。

#### 【0120】

上記のCVDにおいて、触媒体46による副射熱のために、基板温度は上昇するが、上記したように、必要に応じて基板加熱用ヒーター51を設置してよい。また、触媒体46はコイル状（これ以外にメッシュ、多孔板状もよい）としているが、更にガス流方向に複数段（例えば2～3段）として、ガスとの接触面積を増やすのがよい。なお、このCVDにおいて、基板1をサセプタ45の下面においてシャワーヘッド42の上方に配しているので、成膜室44内で生じたパーティクルが落下して基板1又はその上の膜に付着することがない。

#### 【0121】

更に、本実施の形態において、上記のRF/DCバイアス触媒CVDを行なった後に、図4に示したと同様に、基板1を成膜室44外に取り出し、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等の反応ガス57を導入し（真空度は $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ ）、基板1のサセプタ45と対向電極であるシャワーヘッド42との間に高周波電圧58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室44内をクリーニングすることができる。

#### 【0122】

なお、本実施の形態においても、上述した第1の実施の形態で述べたと同様に、DCバイアス触媒CVD法の代わりにRF/DCバイアス触媒CVD法をMOSFETの製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

#### 【0123】

また、図21において、整合回路114の前位に、一点鎖線で示すようにスイッチ116を設け、これをオンすることにより、上記のRF/DCバイアス触媒CVD法を実施することができる。また、スイッチ116をオフとすれば、直流電源49のみを作動させる上述の第1の実施の形態のDCバイアス触媒CVD法を実施することができる。

#### 【0124】

### 第10の実施の形態

図23について、本発明の第10の実施の形態を説明する。

【0125】

本実施の形態では、上述した第9の実施の形態のRF/DCバイアス触媒CVD法及びその装置において、図23に示すように、基板1又はサセプタ45の近傍に荷電粒子又はイオン（例えば電子）シャワー100を配設していることが特徴的である。従って、上述した第9の実施の形態による作用効果に加えて、次の優れた作用効果が得られる。

【0126】

即ち、上述した多結晶シリコン膜等の成膜時又は成膜中に触媒体46の触媒作用で原料ガス中にイオンが発生し、これにより基板1がチャージアップして成膜ムラを生じ、膜又はデバイスの性能を劣化させることがあるが、例えば上記の電子シャワー100から照射される電子によって基板1上にチャージを中和し、そのチャージアップを十分に防止することができる。特に、基板1が絶縁物からなっていると、電荷を蓄積し易いため、電子シャワー100の使用は効果的である。

【0127】

なお、上記の第9の実施の形態において、第3の実施の形態、第6の実施の形態で述べたと同様に、加速用のメッシュ電極101や通気孔102付きサセプタ45を設けると、同様の作用効果が得られる。

【0128】

第11の実施の形態

図24について、本発明の第11の実施の形態を説明する。

【0129】

上述した各実施の形態では、基板1をシャワーヘッド42の上方に配したが、本実施の形態では、基板1をシャワーヘッド42の下方に配している点のみが異なり、他の構成や、操作方法は同様である。従って、基本的には、上述した第9の実施の形態と同様の作用効果が得られる（図中、100はメッシュ電極であり、このメッシュ電極又はシャワーヘッド42と基板1との間に高周波電圧重畳の直流電圧が印加される）。



【0130】

具体的な構成例としては、常圧タイプが挙げられ、図17～図20に示した如き構成の成膜装置に適用してよい。

【0131】

#### 第12の実施の形態

図25について、本発明の第12の実施の形態を説明する。

【0132】

#### <AC/DCバイアス触媒CVD法とその装置>

本実施の形態では、触媒CVD法に基づいて、シランガス等の原料ガスを加熱されたタングステン等の触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エネルギーを与え、絶縁基板上に多結晶シリコン等の所定の膜を気相成長させるに際し、基板と対向電極との間にグロー放電開始電圧以下であって直流電圧に低周波電圧を重畳させた電圧（パッシェンの法則で決まる1kV以下の電圧）を印加し、前記堆積種又はその前駆体を基板の側へ指向させると共に、電界変化での運動エネルギーを与える。以下、このCVD法をAC/DCバイアス触媒CVD法と称する。

【0133】

このAC/DCバイアス触媒CVD法は、上述した第9の実施の形態において図25に示す如く高周波電源115に代えて低周波電源125を用い、他は同様の構成の成膜装置を用いて実施される。

【0134】

即ち、シャワーヘッド42は加速電極として、導管41を介して（上述のロウパスフィルタ113は省略可）可変の直流電源（1kV以下、例えば500V）49の正極側に接続され、また整合回路114を介して低周波電源125（100～200V及び1MHz以下、例えば150V、26kHz）に接続され、セプタ45（従って、基板1）との間に1kV以下の低周波電圧重畳の直流バイアス電圧が印加されるようになっている。

【0135】

こうして、プラズマを発生することなく、反応種（イオン、ラジカル等）に対

し、触媒体 46 の触媒作用とその熱エネルギーに（直流＋低周波）電界による電界変化を伴う加速エネルギーを加えた指向性の運動エネルギーを与えるので、原料ガスを効率良く反応種に変えて、（直流＋低周波）電界により基板 1 上に均一に熱 CVD で堆積することができる。この堆積種 56 は基板 1 上で泳動し、薄膜中で拡散するので、複雑な形状を有する基板表面（超  $\text{LSI}$ （大規模集積回路）などの凹凸段差や高アスペクト比のビアホール等）に、緻密（高密度）でステップカバレッジの良い平坦かつ均一な薄膜（多結晶シリコン膜や、アルミニウム配線、窒化シリコンなどの絶縁膜等）を密着性良く形成できる。その他、上述した第 9 の実施の形態と同様の作用効果が得られる。

## 【0136】

なお、本実施の形態において、上記の AC/DC バイアス触媒 CVD を行なった後に、図 4 に示したと同様に、基板 1 を成膜室 44 外に取り出し、 $\text{NF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$  等の反応ガス 57 を導入し（真空度は  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ Torr}$ ）、基板 1 のサセプタ 45 と対向電極であるシャワーヘッド 42 との間に高周波電圧 58（又は直流電圧）を印加してプラズマ放電を生じさせ、これによって成膜室 44 内をクリーニングすることができる。

## 【0137】

なお、本実施の形態においても、上述した第 1 の実施の形態で述べたと同様に、DC バイアス触媒 CVD 法の代わりに AC/DC バイアス触媒 CVD 法を MO TFT の製造や液晶表示装置（LCD）の製造に適用することができる。

## 【0138】

第 13 の実施の形態

図 26 について、本発明の第 13 の実施の形態を説明する。

## 【0139】

本実施の形態では、上述した各実施の形態において、使用する反応ガス（原料ガス）を種々に変えて、対応する各種の薄膜を成膜するものである。ここでは、上述した DC バイアス、RF/DC バイアス、AC/DC バイアスのいずれの触媒 CVD 法も適用可能である。

【0 1 4 0】

以上に述べた本発明の実施の形態は、本発明の技術的思想に基づいて種々変形が可能である。

【0 1 4 1】

例えば、上述した成膜条件や装置構成、使用する原料ガスと成膜の種類などは様々に変更してよい。

【0 1 4 2】

使用する基板によっては、基板表面に単結晶シリコンと格子整合の良い物質層（例えば結晶性サファイア層やスピネル構造体（例えばマグネシアスピネル）（ $MgO \cdot Al_2O_3$ ）やフッ化カルシウム（ $CaF_2$ ）の層）を形成しておけば、これをシードにして本発明の触媒CVD法によって単結晶シリコンの堆積（エピタキシャル成長）を低温で行なうことができるため、歪点の比較的低いガラス基板やセラミックス基板などの入手し易く、低コストで物性も良好な基板を用いることができ、基板の大型化が可能となり、また、結晶性サファイア層などは、様々な原子の拡散バリアになるため、ガラス基板からの不純物の拡散を抑制することができる。シリコン単結晶薄膜の電子移動度は、 $540\text{ cm}^2 / \text{v} \cdot \text{sec}$ であって、シリコン基板並の大きな値が得られるため、高速で大電流密度のトランジスタをはじめ、高性能のダイオード、キャパシタ、抵抗等の半導体素子、或いはこれらを集積した電子回路をガラス基板等の上に作成することができる。

【0 1 4 3】

また、上述したチャージアップ防止のためのエレクトロンシャワーに代えて、他の負電荷の粒子も照射でき、或いはチャージアップの極性によってはプロトンなどの正電荷の粒子を照射してもよい。また、上述の第9及び第12の実施の形態においても、上述の第3～第8の実施の形態で述べた電界印加手段を採用することができる。

【0 1 4 4】

【発明の作用効果】

本発明によれば、原料ガスを加熱された触媒体に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下の電界を作用させて運動エ

エネルギーを与え、基体上に所定の膜を気相成長させているので、次に示すような顕著な作用効果が得られる。

【 0 1 4 5 】

(1) 堆積種又はその前駆体に対し、触媒体の触媒作用とその熱エネルギーに加えて上記電圧による加速電圧を与えるため、運動エネルギーが大きくなって基体上に効率良く導けると共に、基体上での泳動及び生成過程の膜中での拡散が十分となる。従って、従来の触媒 C V D 法に比べて、触媒体で生成された堆積種（イオン、ラジカル等の反応種）の運動エネルギーを電界で独立してコントロールできるため、生成膜の基体との密着性向上、生成膜密度の向上、生成膜均一性又は平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基体温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等が可能となり、高品質膜が実現する。

【 0 1 4 6 】

(2) プラズマの発生がないので、プラズマによるダメージがなく、低ストレスの生成膜が得られる。

【 0 1 4 7 】

(3) 触媒体で生成された反応種（イオン、ラジカル等）を電界で独立してコントロールし、効率良く基体上に堆積できるので、原料ガスの利用効率が高く、生成速度を早め、コストダウンを図れる。

【 0 1 4 8 】

(4) プラズマ C V D 法に比べ、はるかにシンプルで安価な装置が実現する。

【 0 1 4 9 】

(5) 常圧タイプでも上記の電界を加えるので、密度、均一性、密着性のよい高品質膜が得られる。

【 0 1 5 0 】

(6) 基体温度を低温化しても堆積種の運動エネルギーが大きいために、目的とする良質の膜が得られることから、基体温度を更に低温化でき、従って大型で安価な絶縁基板（ガラス基板、耐熱性樹脂基板等）を使用でき、この点でもコストダウンが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の概略断面図である。

【図 2】

同、触媒 CVD 装置の CVD 時の概略断面図である。

【図 3】

同、触媒 CVD 装置のより詳細な概略断面図である。

【図 4】

同、触媒 CVD 装置のクリーニング時の概略断面図である。

【図 5】

同、触媒 CVD 装置を用いた MOSTFT の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 6】

同、触媒 CVD 装置を用いた MOSTFT の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 7】

同、触媒 CVD 装置を用いた MOSTFT の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 8】

同、触媒 CVD 装置を用いた LCD の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 9】

同、触媒 CVD 装置を用いた LCD の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 10】

同、触媒 CVD 装置を用いた LCD の製造プロセスを工程順に示す断面図である。

【図 1 1】

本発明の第 2 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 2】

本発明の第 3 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 3】

本発明の第 4 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 4】

本発明の第 5 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置に用いる加速電極の概略斜視図である。

【図 1 5】

本発明の第 6 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 6】

本発明の第 7 の実施の形態による DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 7】

同、他の DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略断面図である。

【図 1 8】

同、他の DC バイアス触媒 CVD 装置の概略断面図である。

【図 1 9】

同、他の DC バイアス触媒 CVD 装置の概略断面図である。

【図 2 0】

同、更に他の DC バイアス触媒 CVD 装置の要部の概略平面図である。

【図 2 1】

本発明の第 9 の実施の形態による RF/DC バイアス触媒 CVD 装置の概略断面図である。

【図 2 2】

同、触媒 C V D 装置の C V D 時の概略断面図である。

【図 2 3】

本発明の第 1 0 の実施の形態による R F / D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

【図 2 4】

本発明の第 1 1 の実施の形態による R F / D C バイアス触媒 C V D 装置の要部の概略断面図である。

【図 2 5】

本発明の第 1 2 の実施の形態による A C / D C バイアス触媒 C V D 装置の概略断面図である。

【図 2 6】

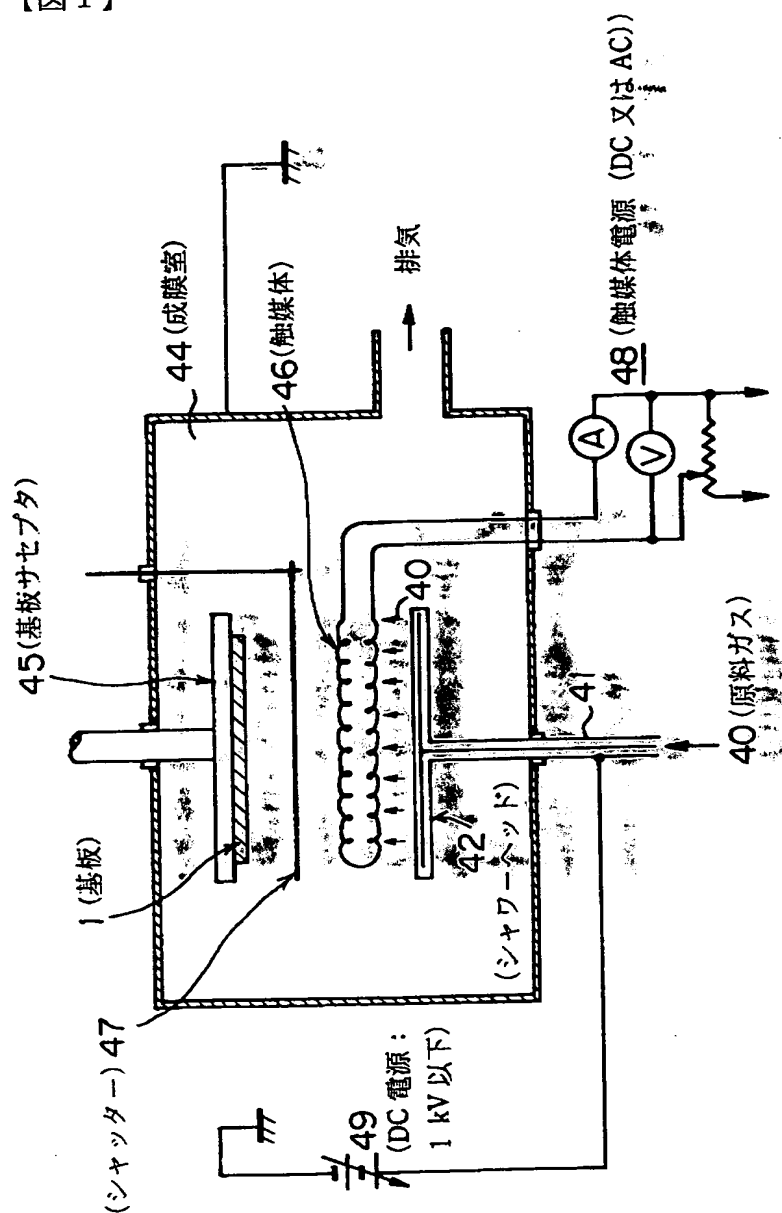
本発明の第 1 3 の実施の形態による D C 、 R F / D C 又は A C / D C バイアス触媒 C V D における各種反応ガスと生成膜との組み合わせを示す図である。

【符号の説明】

1 … ガラスなどの基板、 4 0 … 原料ガス、 4 1 … 導管、  
4 2 … シャワーヘッド、 4 4 … 成膜室、 4 5 … サセプタ、 4 6 … 触媒体、  
4 7 … シャッター、 4 8 … 触媒体電源、 4 9 … D C 電源、  
5 8 、 1 1 5 … 高周波電源、 1 0 0 … エレクトロンシャワー、  
1 0 1 、 1 0 1 a 、 1 0 1 b … メッシュ電極、 1 1 3 … ロウパスフィルタ、  
1 1 4 … 整合回路、 1 2 5 … 低周波電源

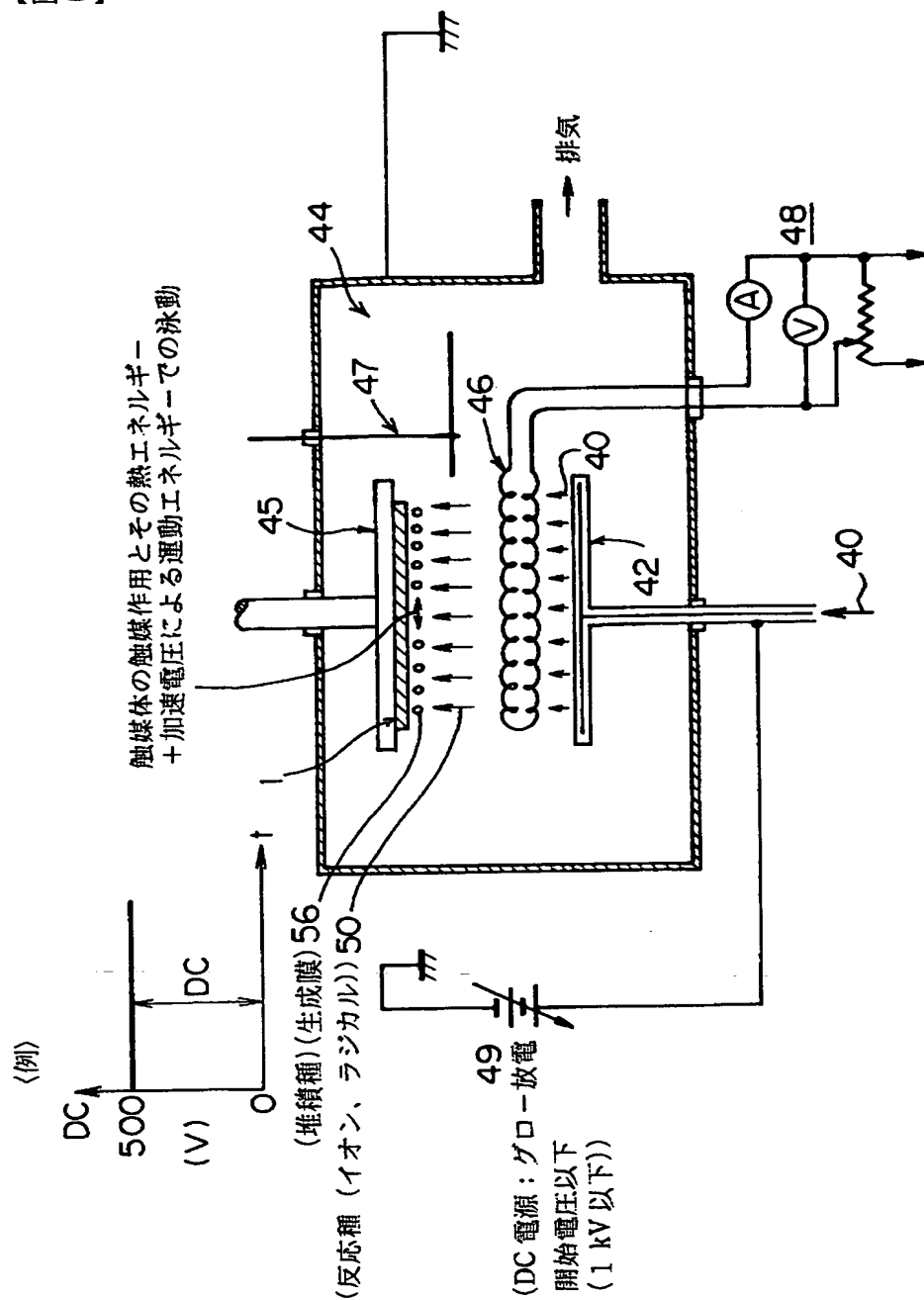
【書類名】 図面

【図 1】

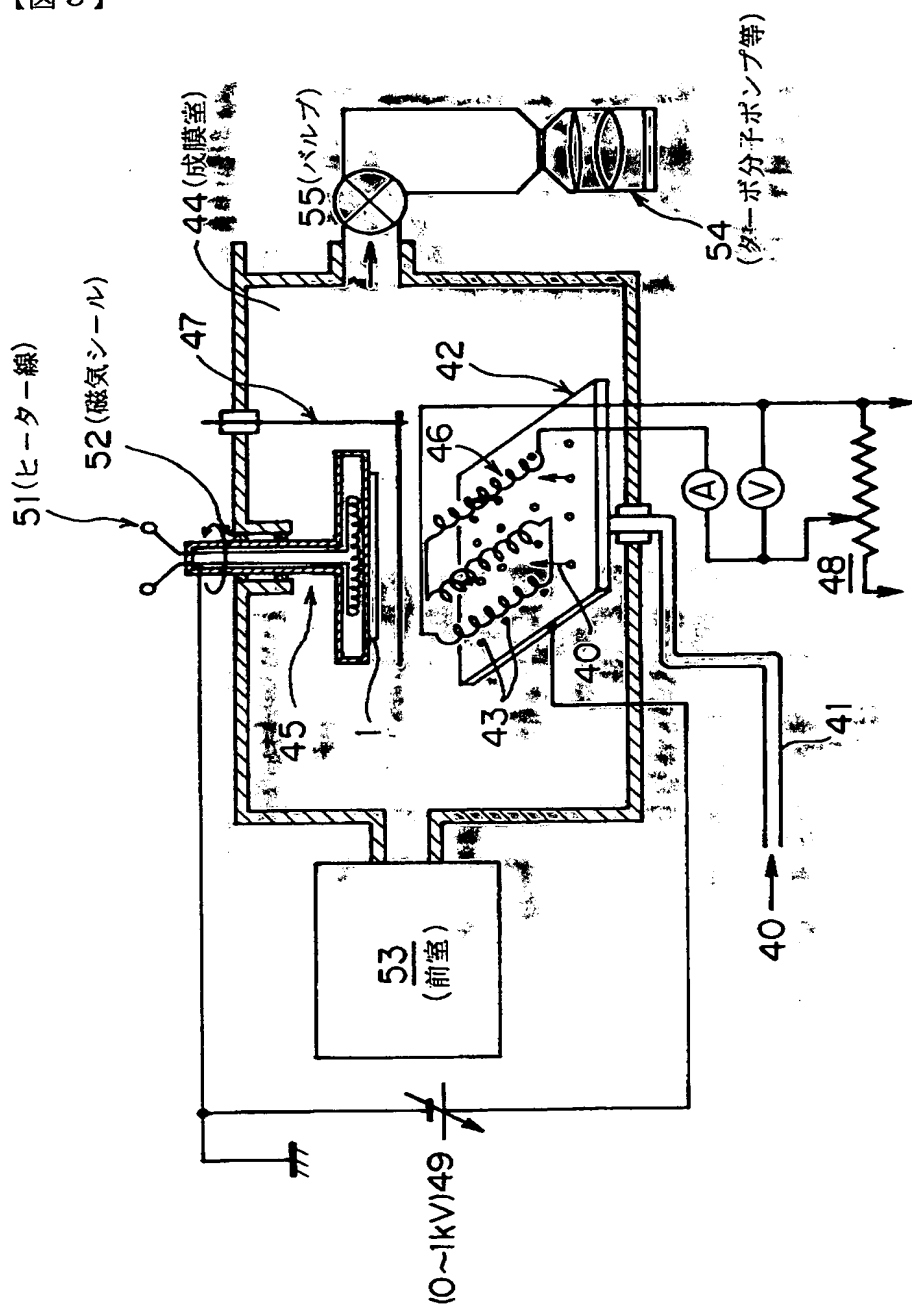




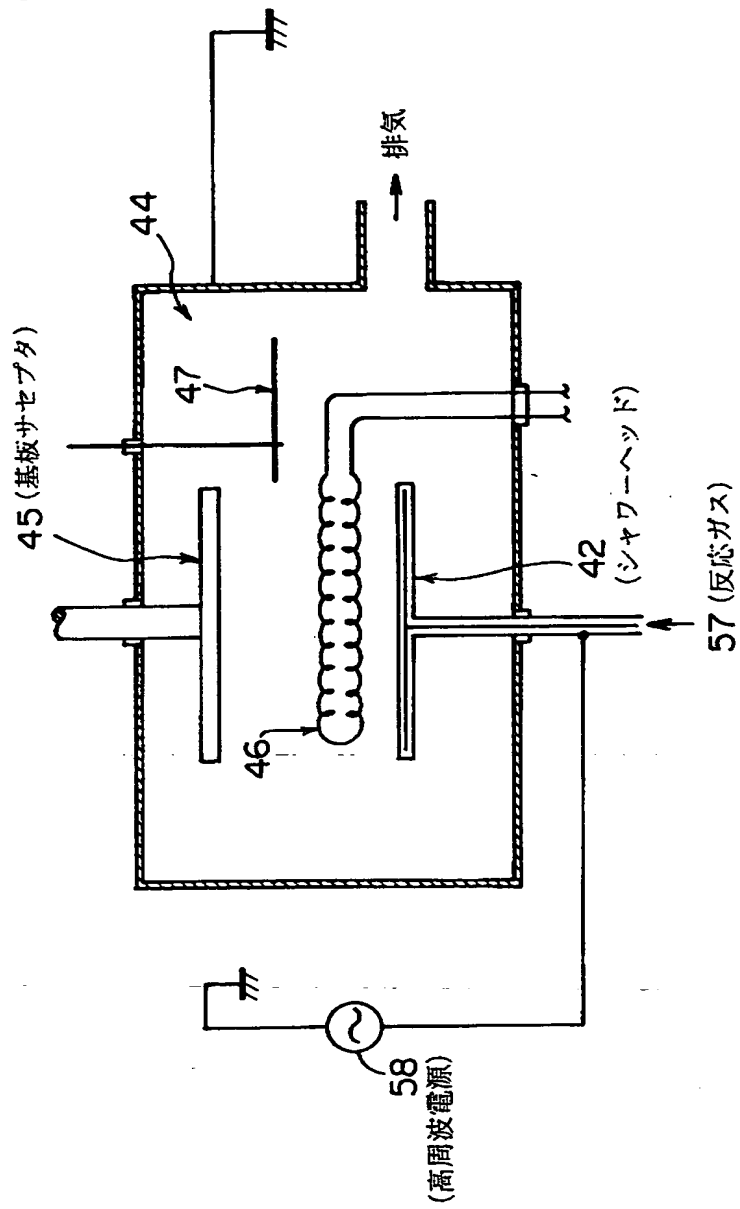
【図 2】



【図 3】



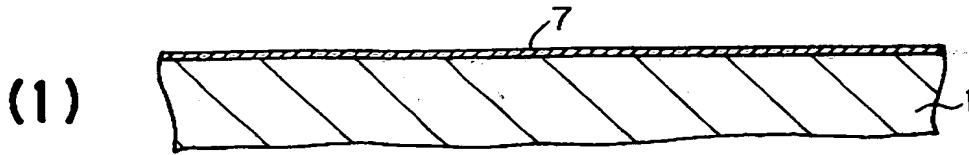
【図 4】



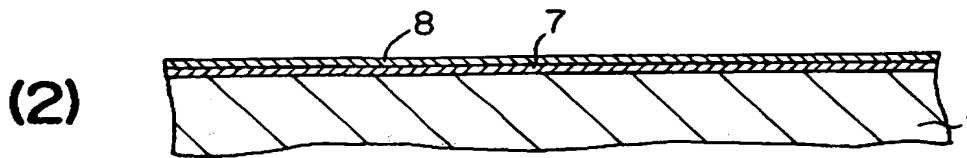
【図 5】

MOSFETの製造プロセスフロー

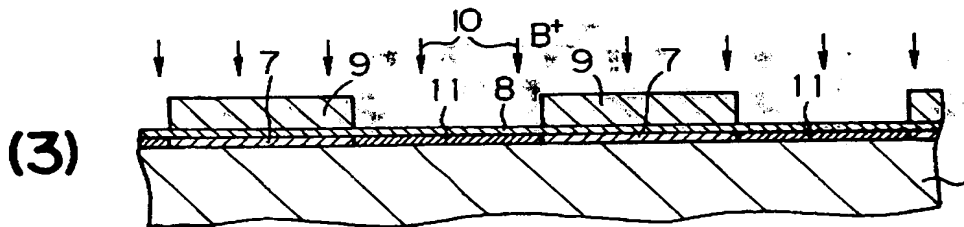
DCバイアス触媒CVD法により多結晶シリコン膜形成



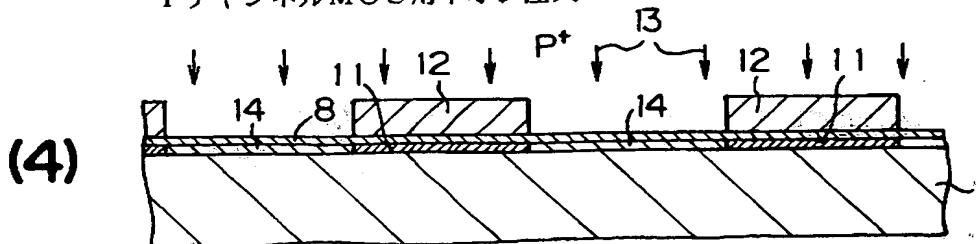
熱酸化法又はDCバイアス触媒CVD法によりゲート酸化膜形成



NチャンネルMOS用イオン注入

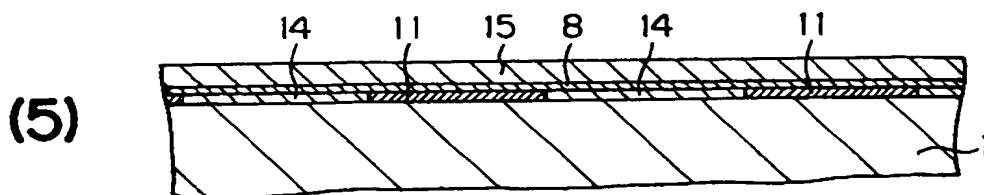


PチャンネルMOS用イオン注入

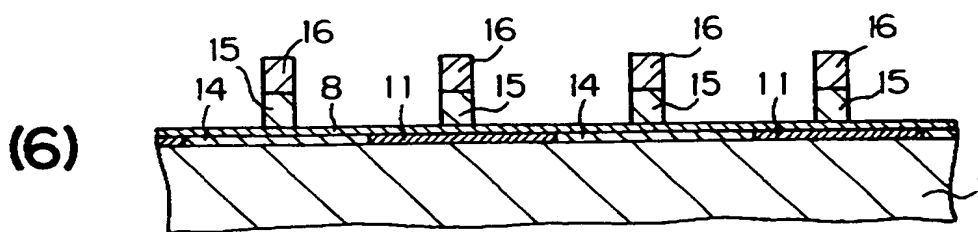


【図 6】

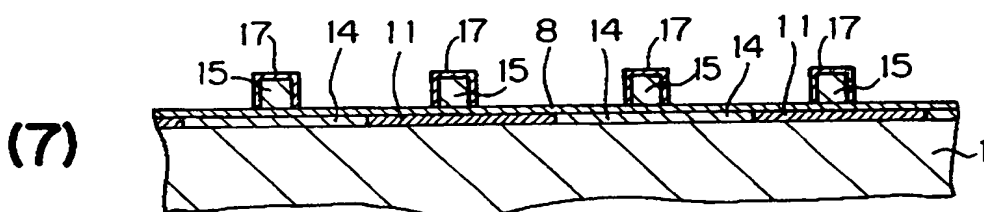
DCバイアス触媒CVD法により  
ゲート電極用多結晶シリコン膜形成



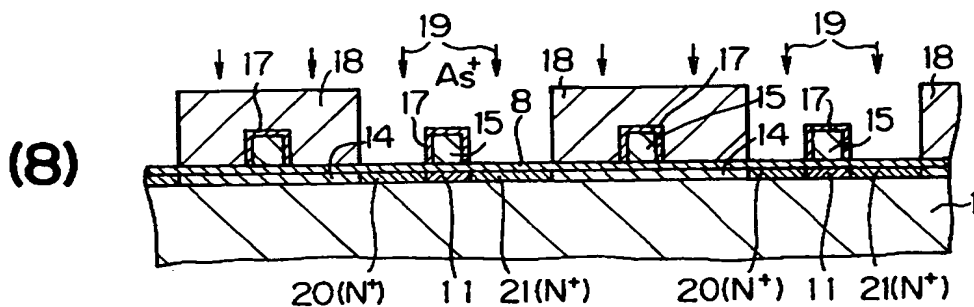
ゲート電極形成



ゲート多結晶シリコン酸化

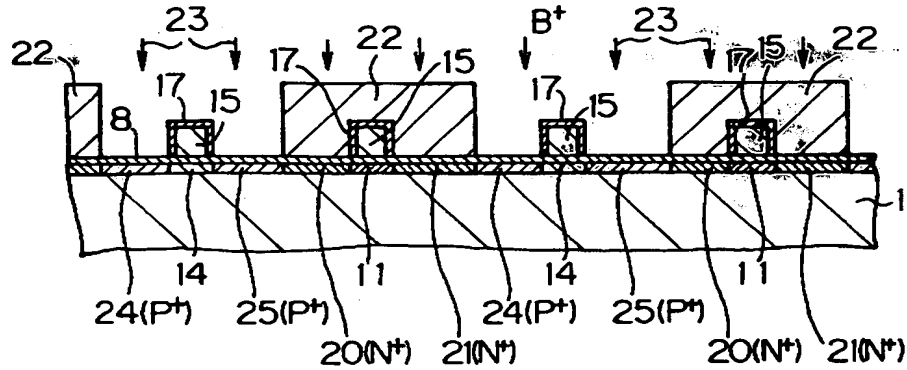


NチャンネルMOSソース/ドレイン用イオン注入

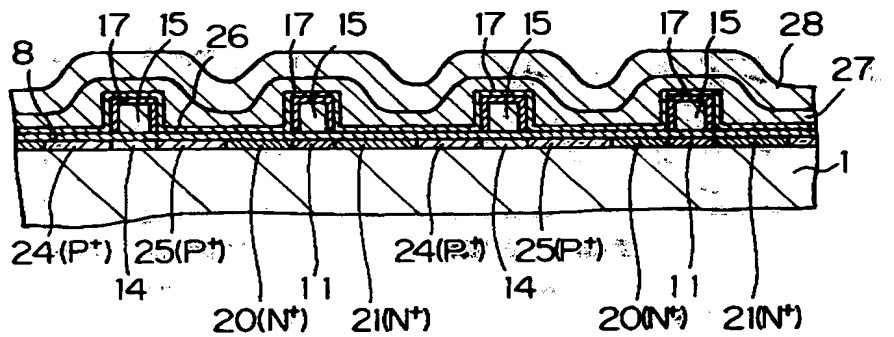


【図7】

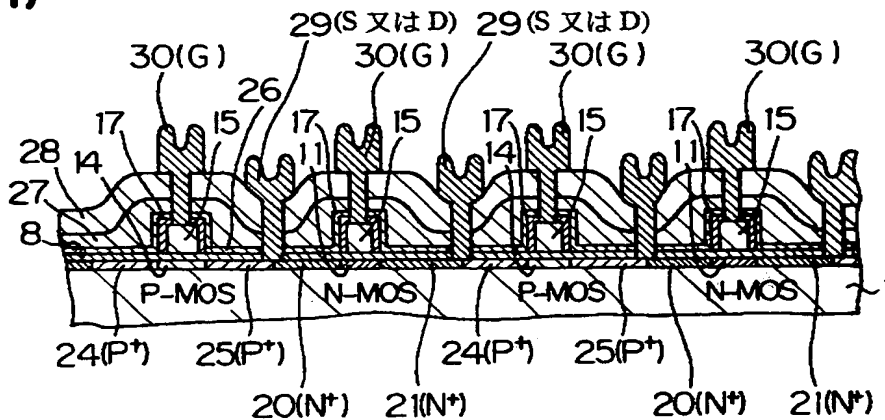
(9) PチャンネルMOSソース/ドレイン用イオン注入



(10) DCバイアス触媒CVD法により絶縁膜形成  
(SiO<sub>2</sub>, SiN又はBPSG膜)

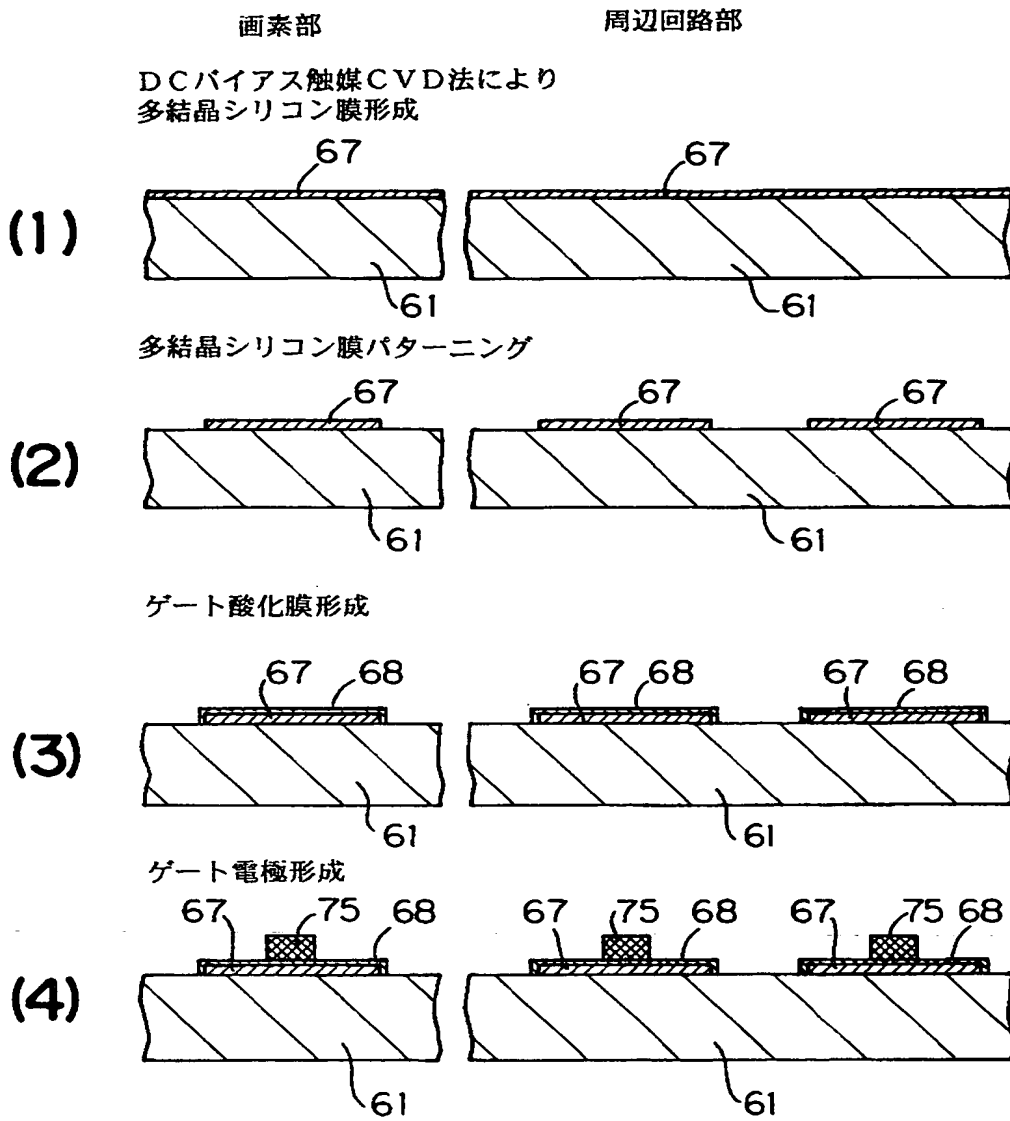


(11) コンタクト窓開け→電極形成



【図 8】

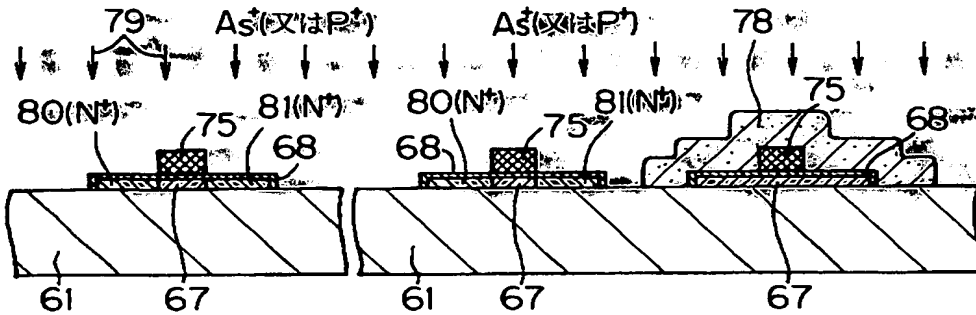
LCDの製造プロセスフロー



【図9】

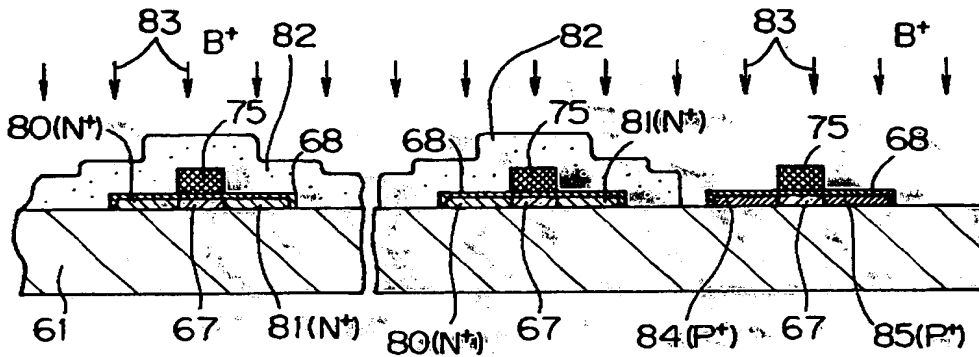
NチャンネルMOSTFTのソース及びドレイン領域形成、  
DCバイアス触媒アッシングによりレジスト膜のアッシング

(5)



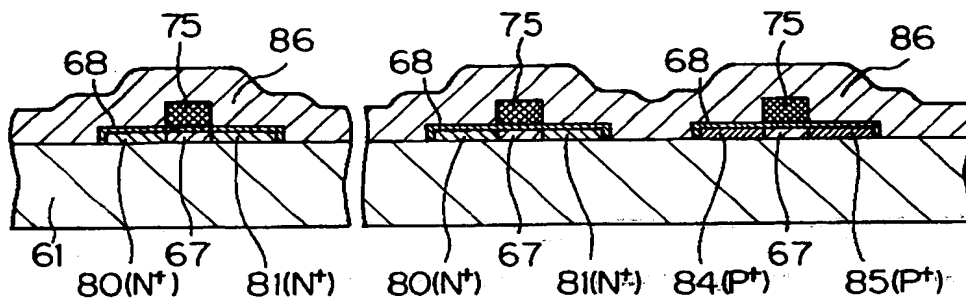
(6)

PチャンネルMOSTFTのソース及びドレイン領域形成、  
DCバイアス触媒アッシングによりレジスト膜のアッシング



(7)

DCバイアス触媒CVD法により層間絶縁膜形成

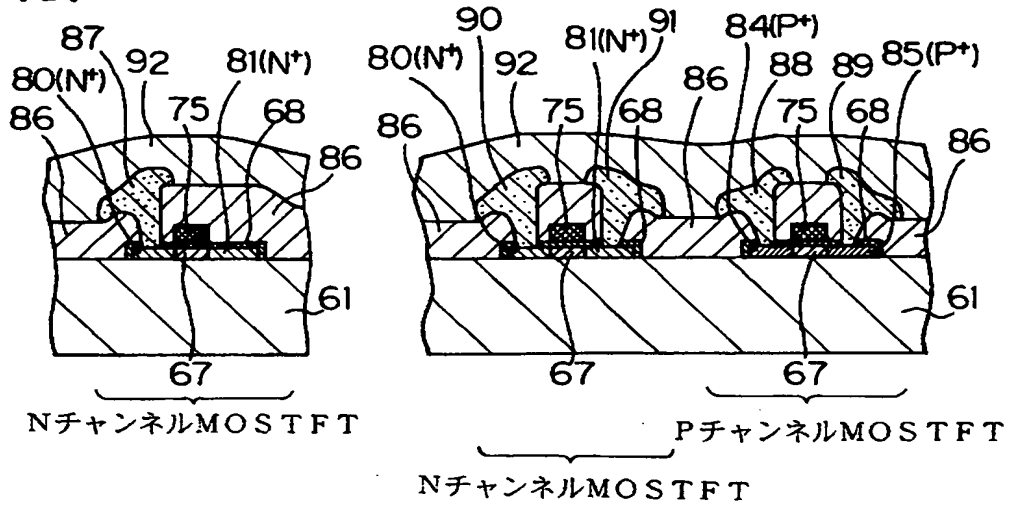




【図 10】

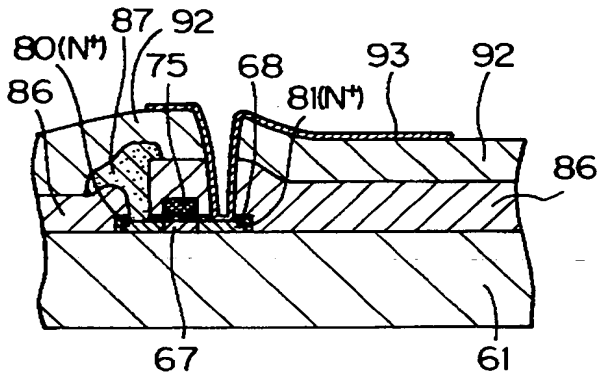
画素部のソース電極、周辺回路部のソース及び  
ドレイン電極形成、絶縁膜形成

(8)



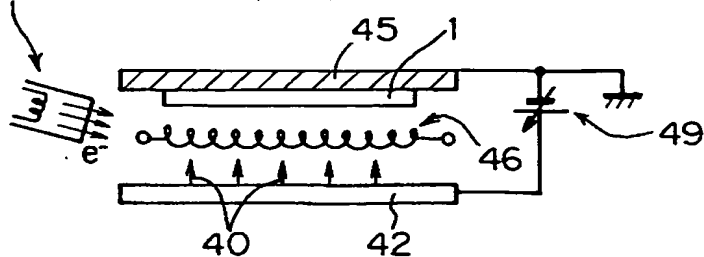
(9)

画素部の画素電極 (ITO透明電極など) 形成

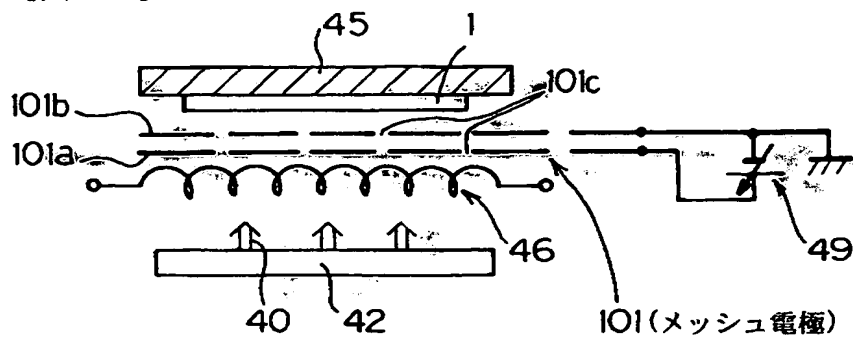


【図 11】

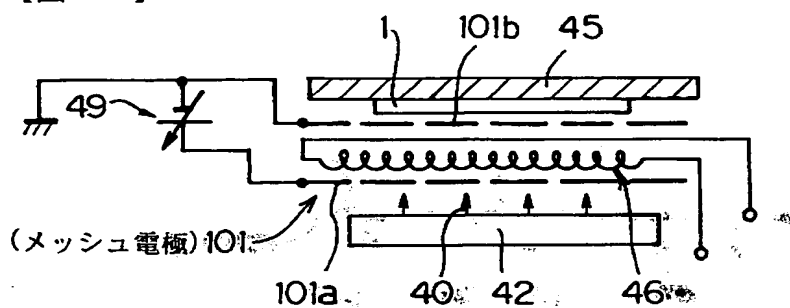
100 (エレクトロンシャワー)



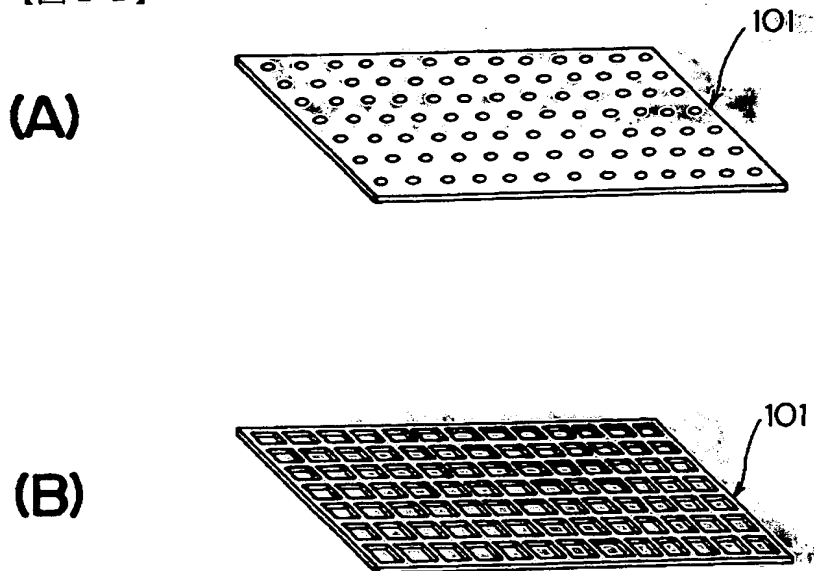
【図 1 2】



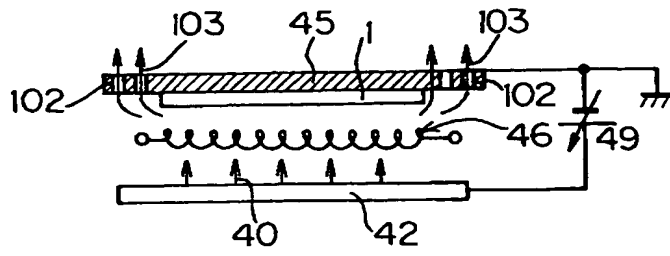
【図 1 3】



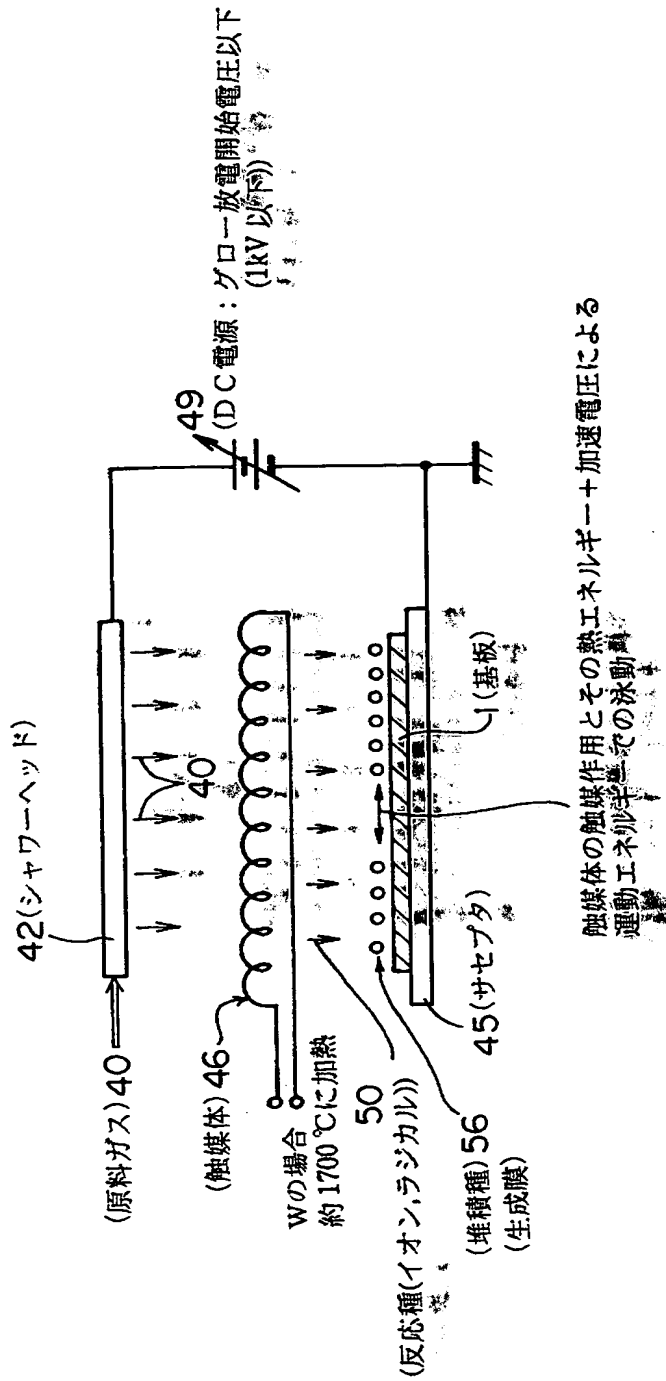
【図 1 4】



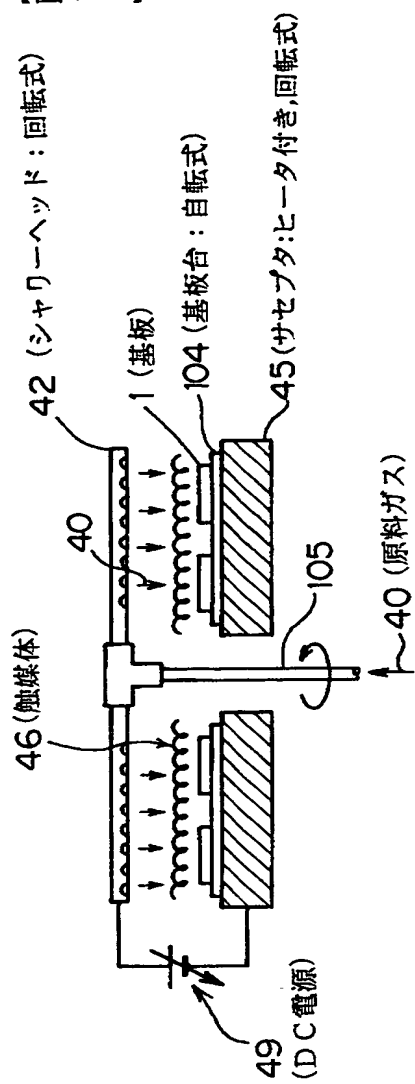
【图 1 5】



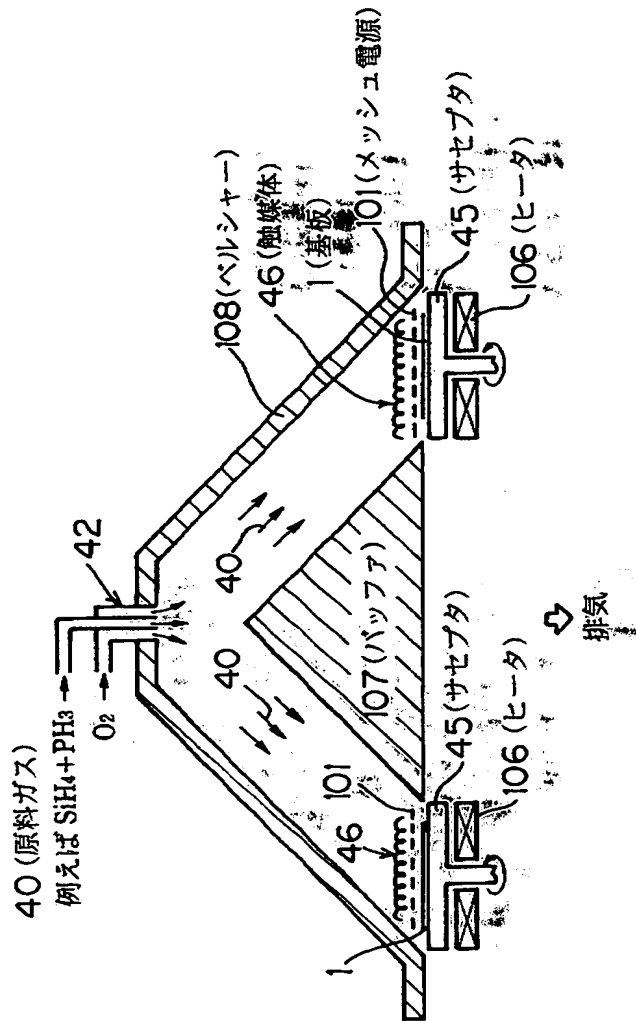
【図 1 6】



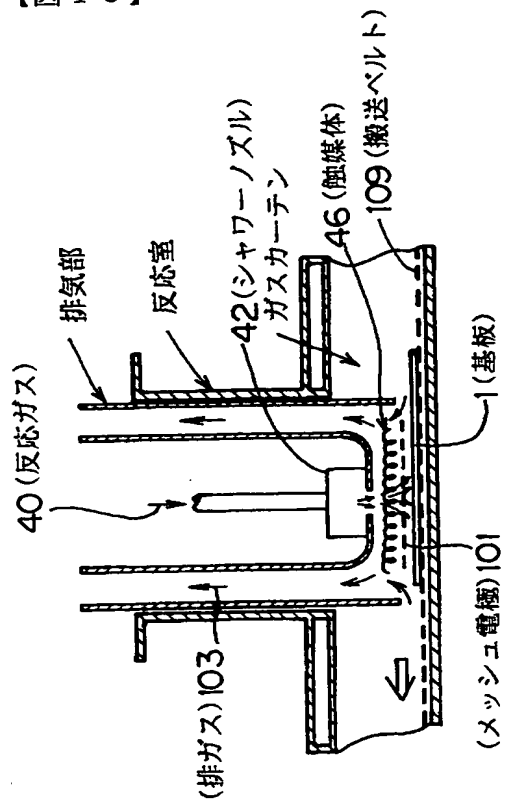
【図 1 7】



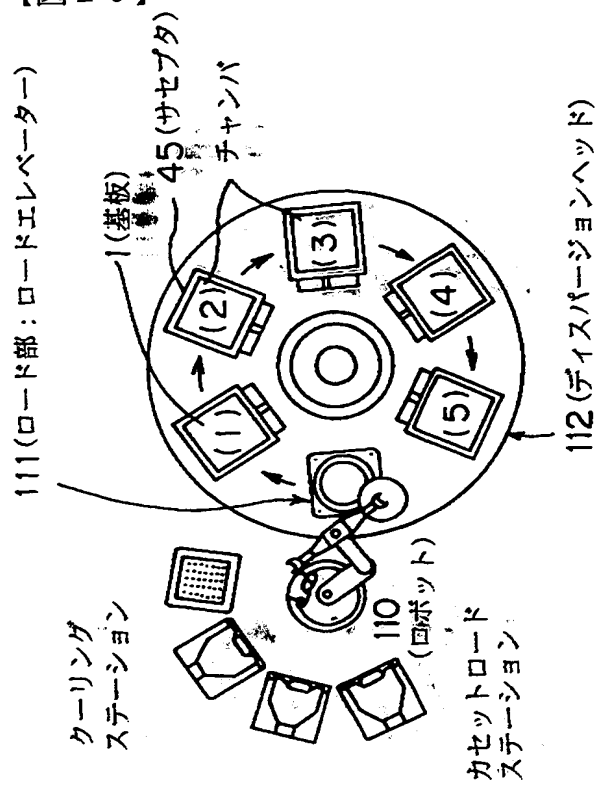
【図 18】



【図 1 9】

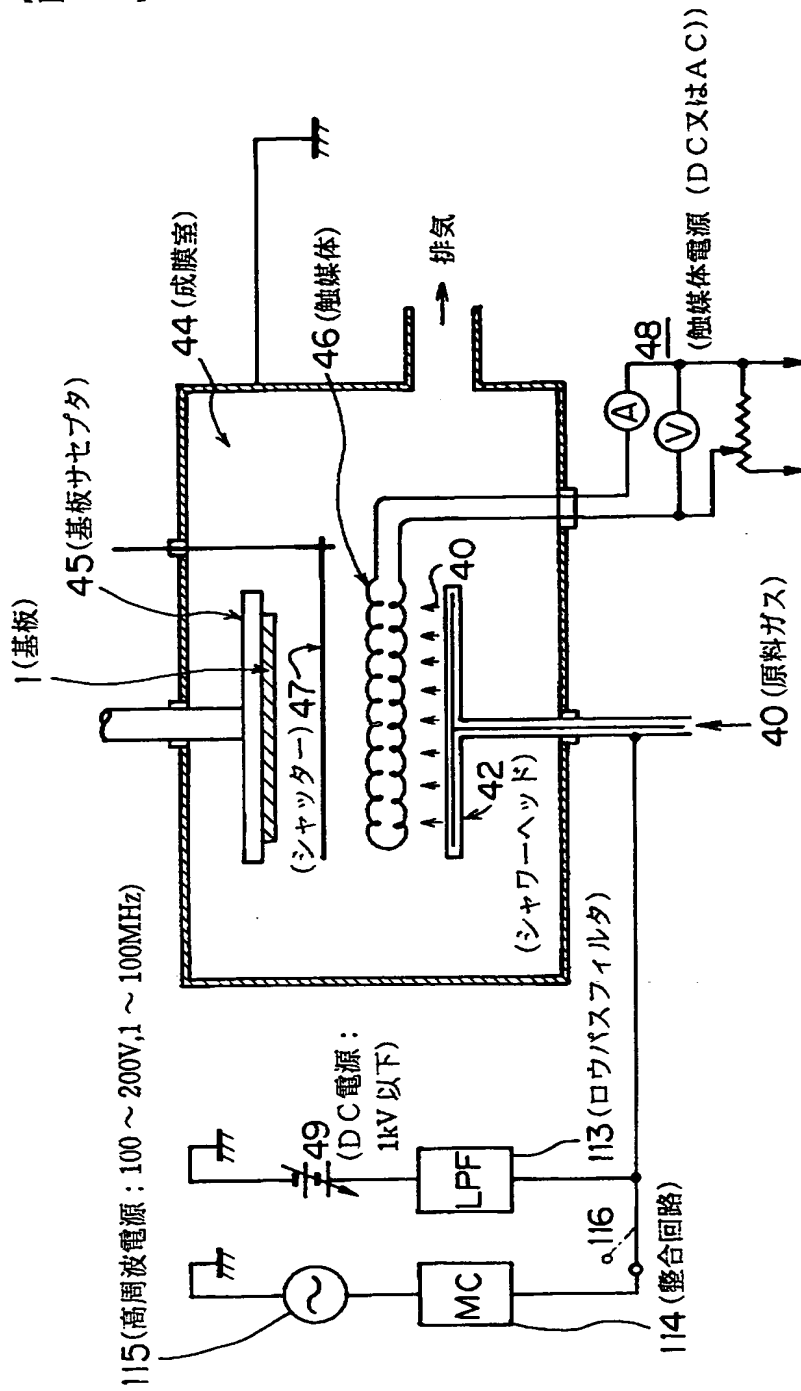


【図 20】

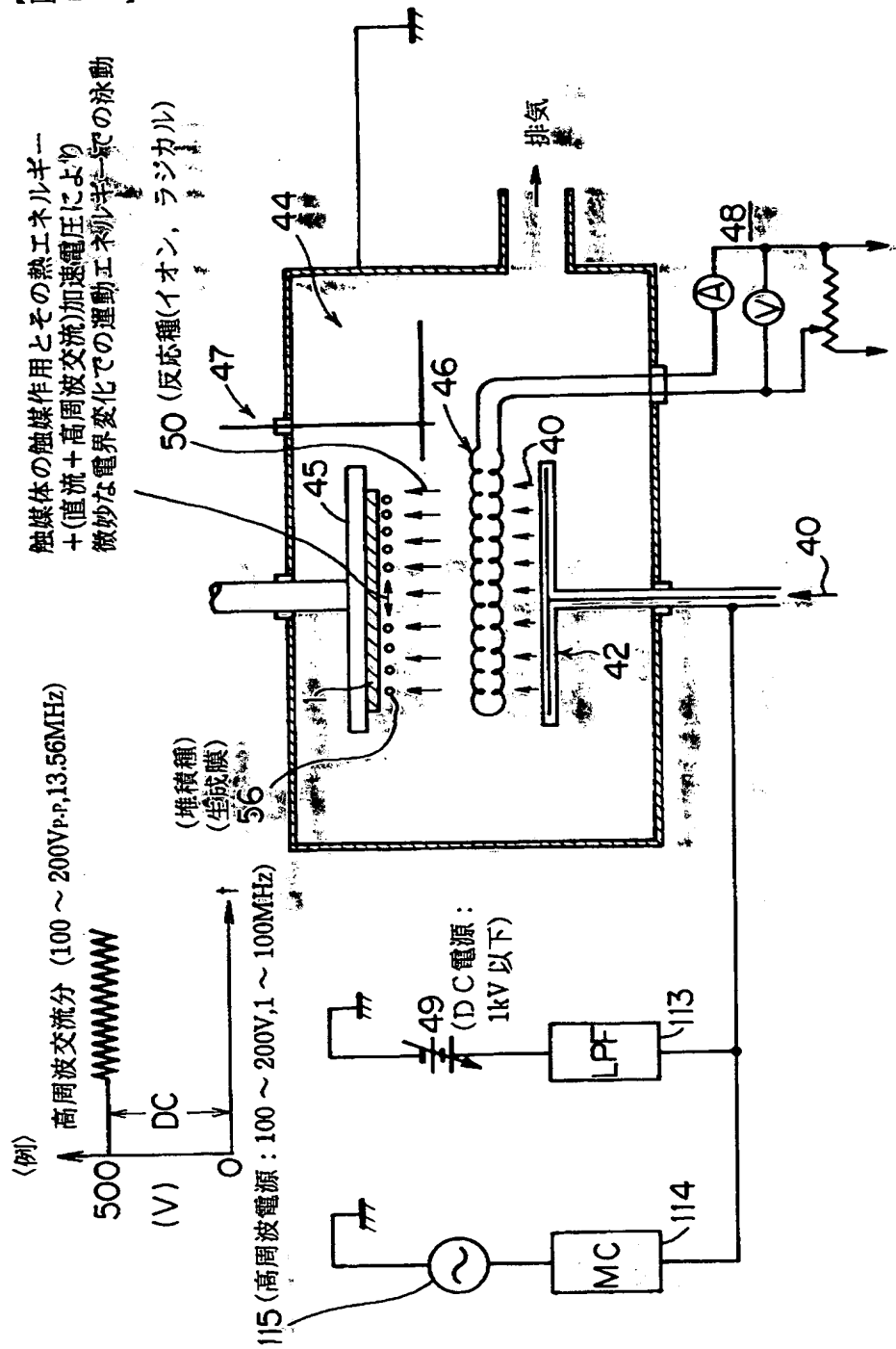




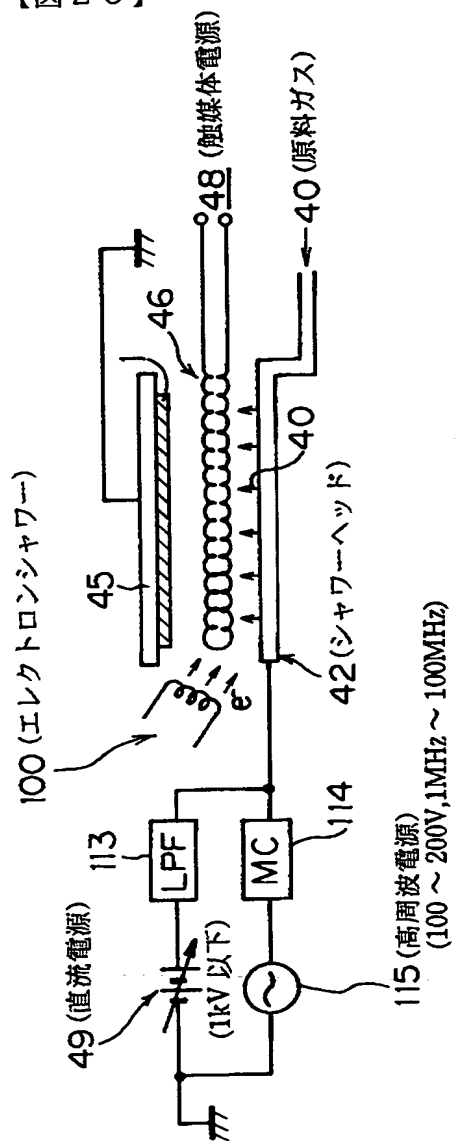
【図 2 1】



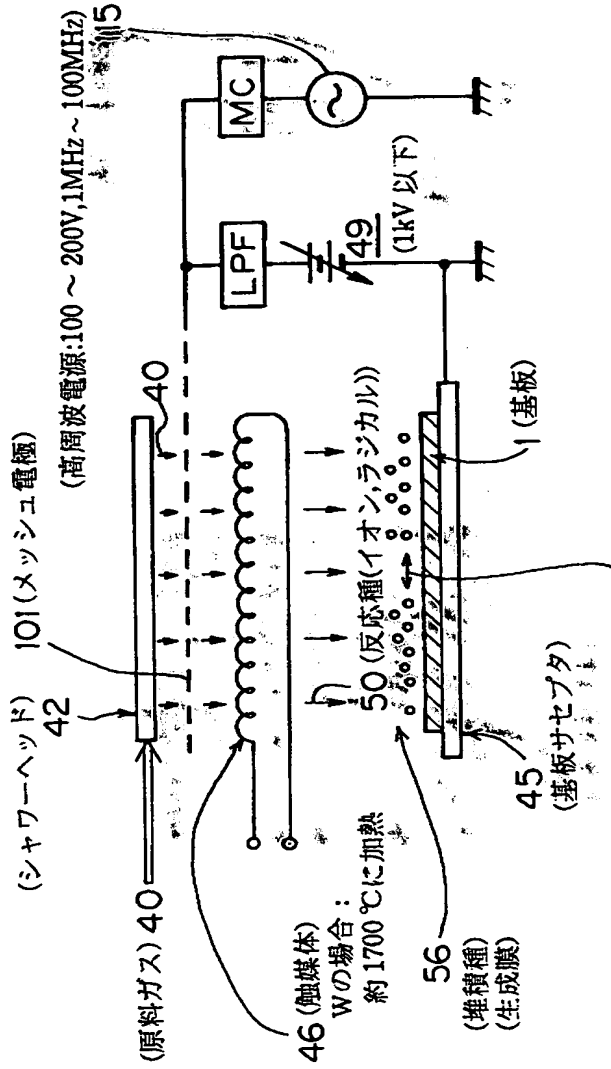
【図 22】



【図 2 3】



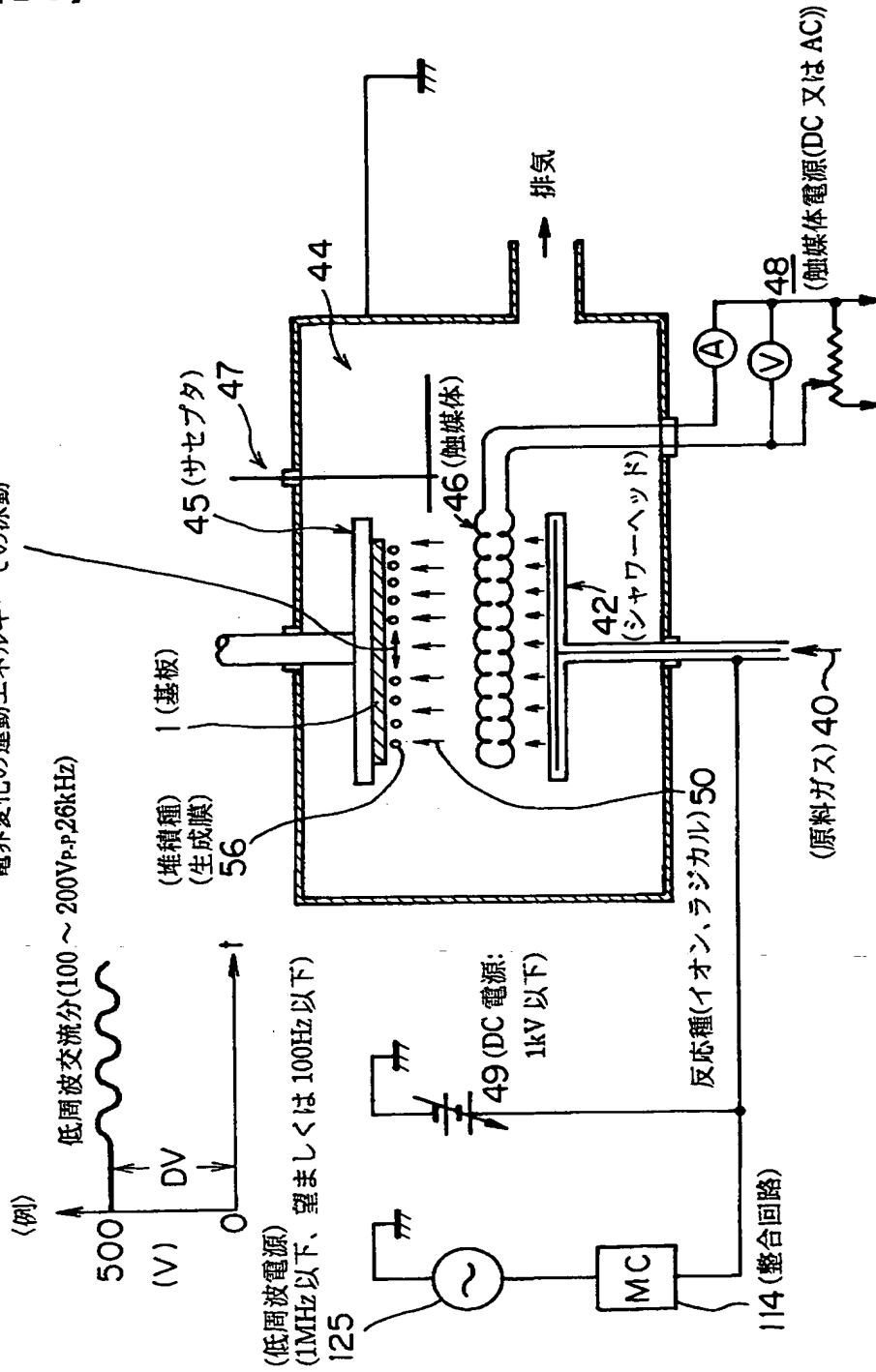
【図 24】



触媒体の触媒作用とその熱エネルギー+(直流+高周波交流)加速電圧により  
微妙な電界変化の運動エネルギーでの泳動

【図 25】

触媒体の触媒作用とその熱エネルギー+(直流+低周波交流)加速電圧により  
電界変化の運動エネルギーでの泳動



【図 26】

## 反応ガスと生成膜の組み合わせ

生成膜	反応ガス
① Si 又は 多結晶Si	SiH <sub>4</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
② SiO <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiCl <sub>4</sub> , SiBr <sub>4</sub> , SiI <sub>4</sub> , SiF <sub>4</sub> , Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> , Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , 及び O <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O.
③ BPSG, BSG, PSG 又は AsSG	②の原料ガスに下記のガスを混入。 PH <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , AsH <sub>3</sub> , PO(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , B(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> .
④ SiN <sub>x</sub>	SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>6</sub> , SiHCl <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , SiH <sub>3</sub> Cl, SiCl <sub>4</sub> , SiBr <sub>4</sub> などに NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> を混入。 キャリアガスとしては、Ar, He 等。
⑤ SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	②, ④の反応ガスと同じ。
⑥ Al	AlCl <sub>3</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (TMA), Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (TEA), Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> . 還元ガスとして H <sub>2</sub> .
⑦ Al <sub>2</sub> O <sub>3-x</sub>	⑥の反応ガスに、CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> Oを加える。
⑧ In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (TMI), In(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> (TEI), 及び O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> .
⑨ 高融点金属	フッ化物 (MoF <sub>6</sub> , WF <sub>6</sub> ), 塩化物 (MoCl <sub>5</sub> , WCl <sub>6</sub> , TaCl <sub>5</sub> , TiCl <sub>4</sub> , ZrCl <sub>4</sub> ), 有機化合物 (Ta(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> , (PtCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> , W(CO) <sub>6</sub> , Mo(CO) <sub>6</sub> .
⑩ シリサイド	⑨の反応ガスに SiH <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 等のシリシ系ガスを混入。
⑪ TiN	TiCl <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (+NH <sub>3</sub> ).
⑫ TiON	TiCl <sub>4</sub> +N <sub>2</sub> (+NH <sub>3</sub> )に O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Oを加える。
⑬ Cu	ヘキサフルオロアセチルアセトニル銅 (Cu(HFA) <sub>2</sub> ) 及び C(HFA) <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O キレート化合物の材料としては他に、 Cu(DPM) <sub>2</sub> , Cu(AcAc) <sub>2</sub> , Cu(FOD) <sub>2</sub> , Cu(PPM) <sub>2</sub> , Cu(HFA)TMVS.
⑭ Al-Si 又は Al-Si-Cu	⑥の反応ガスに ①又は⑬の反応ガスを加える。

\* 上記においてキャリアガスとしては  
He, H<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>等の不活性ガスを使用

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 触媒CVD法の特長を生かしながら、堆積種（イオン、ラジカルなどの反応種）の運動エネルギーを十二分にコントロールして、基板にダメージを与えることなしに生成膜の基板との密着性向上、生成膜密度の向上、生成速度の向上、生成膜平滑性の向上、ビアホールなどへの埋め込み性とステップカバレッジの向上、基板温度の更なる低温化、生成膜のストレスコントロール等を可能とし、高品質膜を形成できる成膜方法と、この方法に用いる成膜装置を提供すること。

【解決手段】 シランガスなどの原料ガス40を加熱されたタングステンなどの触媒体46に接触させ、これによって生成した堆積種又はその前駆体にグロー放電開始電圧以下である1kV以下のDC電圧49又はこれにRF電圧115を重畳した電圧を印加し、これによるDC又はRF/DC電界を作用させて運動エネルギーを与え、基板1上に多結晶シリコンなどの所定の膜を気相成長させる。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号  
氏 名 ソニー株式会社